

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE
QUELQUES PROPRIÉTÉS DES EAUX
THERMALES
DE GRÉOUX, DIGNE ET AIX-EN-PROVENCE

TRAVAIL DU LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE ET HYDROLOGIE
DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE MARSEILLE

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Médecine Générale
et Coloniale et de Pharmacie de Marseille

le Lundi 23 Novembre 1942

PAR

Fernande TREDEZ

Née le 13 Décembre 1916, à La Seyne (Var)

Ex-assistante de Chimie Analytique et Hydrologie à la Faculté
de Médecine et de Pharmacie de Marseille

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

Examineurs de la Thèse	{	MM. les Professeurs :	{	Assesseurs
		RIMATTEI, <i>Président</i>		
		MERCIER		
		BRAHIC ARNOUX		

MARSEILLE

IMPRIMERIE DE LA SOCIÉTÉ DU « PETIT MARSEILLAIS »
19, Cours du Vieux-Port, 19°

1942

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE
QUELQUES PROPRIÉTÉS DES EAUX
THERMALES
DE GRÉOUX, DIGNE ET AIX-EN-PROVENCE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

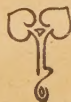
Fernande TREDEZ

Docteur en Pharmacie

Ex-assistante de Chimie Analytique et Hydrologie à la Faculté
de Médecine et de Pharmacie de Marseille

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE
QUELQUES PROPRIÉTÉS DES EAUX
THERMALES
DE GRÉOUX, DIGNE ET AIX-EN-PROVENCE

TRAVAIL DU LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE ET HYDROLOGIE
DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE MARSEILLE



MARSEILLE

IMPRIMERIE DE LA SOCIÉTÉ DU « PETIT MARSEILLAIS »
19, Cours du Vieux-Port, 19

1942



A MES PARENTS

Avec toute mon affection.

A TOUS LES MIENS

A MONSIEUR LE DOYEN L. CORNIL

Membre de l'Académie de Médecine
Chevalier de la Légion d'Honneur

*Depuis le début de mes études il ne
m'a ménagé ni ses conseils ni les preu-
ves de son habituelle bonté. Je suis heu-
reuse de lui en exprimer mes sentiments
de gratitude les plus respectueux.*

A MON MAITRE ET PRESIDENT DE THESE

MONSIEUR LE PROFESSEUR F. RIMATTEI

Professeur de Chimie Analytique et Hydrologie
à la Faculté

Chevalier de la Légion d'Honneur

Il m'a fait le grand honneur de m'accueillir dans son laboratoire et de m'associer à ses recherches.

Maître bienveillant, il n'a cessé de me prodiguer ses conseils et ses encouragements dans la réalisation de ce travail qu'il a inspiré.

Je dois à ses leçons et à sa haute culture le meilleur de ma formation. Qu'il veuille bien trouver dans ce faible témoignage de ma reconnaissance l'expression de ma profonde admiration et de mon respectueux attachement.

A MON JURY DE THESE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR F. MERCIER

Professeur de Matière Médicale et de Pharmacodynamie
Assesseur du Doyen de la Faculté

En témoignage de ma respectueuse reconnaissance pour la sollicitude qu'il m'a toujours témoignée et dont il me donne une nouvelle preuve en acceptant de juger cette thèse.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ BRAHIC

Médecin des Hôpitaux

Qui a bien voulu me faire l'honneur de siéger dans mon jury de thèse. Très respectueux hommage de gratitude.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ M. ARNOUX

Pharmacien des Hôpitaux

Qu'il me soit permis de le remercier de la bienveillance qu'il m'a toujours accordée et de l'intérêt qu'il m'a témoigné depuis de longues années et de l'assurer de ma profonde gratitude pour avoir bien voulu accepter de siéger dans mon jury de thèse.

A TOUS MES CAMARADES DU LABORATOIRE
DE CHIMIE ANALYTIQUE ET HYDROLOGIE

ET PLUS PARTICULIÈREMENT

A MADEMOISELLE GRIMAUD
Assistante

*Qui n'a cessé de me prodiguer ses
conseils amicaux durant les années pas-
sées dans ce laboratoire.*

INTRODUCTION

La région du Sud-Est, si riche et si diverse au point de vue climatique, est considérée comme relativement pauvre au point de vue hydrologique ; cependant des sources réputées et des stations assez prospères se rencontrent dans cette région, à côté d'un grand nombre de petites stations qui, malgré la valeur de leurs eaux, ne sont plus exploitées aujourd'hui.

Parmi les stations dont les résultats thérapeutiques sont incontestables et reconnus depuis fort longtemps on peut citer les stations de Gréoux, de Digne et d'Aix-en-Provence. Les deux premières utilisent des eaux sulfurées calciques thermales et radio-actives, quant à la station d'Aix sa fameuse source Sextius donne une eau thermale bicarbonatée mixte oligométallique et légèrement radio-active.

Des analyses chimiques ont été effectuées sur ces sources de 1873 à 1931, mais les progrès récents de l'hydrologie font attacher plus d'intérêt aux mesures concernant l'état global d'une eau minérale qu'à la détermination des éléments chimiques qui la composent ; d'autre part la réorganisation actuelle des industries thermales gagnerait à être établie sur des données récentes concernant l'état des sources et des stations, c'est pourquoi nous nous sommes rendue dans chacune de ces trois stations au cours de l'été de 1941 pour y accomplir une mission hydrologique placée sous le patronage de l'Institut d'hydrologie de Paris et dont nous avons été chargée par notre maître, le professeur Rimattei.

Nos expériences réalisées au griffon des sources étudiées ont été poursuivies au laboratoire où, en dehors de nos études sur l'évolution des eaux minérales au cours de leur conservation en bouteilles, nous avons essayé de mettre au point un dispositif moderne d'analyse spectrographique des eaux.

Nous exposerons d'abord ce qui concerne l'analyse physico-chimique des eaux de Gréoux, de Digne et d'Aix ; nous montrerons ensuite comment ces eaux se conservent en bouteilles et enfin nous exposerons brièvement les résultats que nous avons obtenus en spectrographie des eaux minérales.

PREMIERE PARTIE

PROPRIETES DES EAUX DE DIGNE, GREOUX ET AIX-EN-PROVENCE

I. — TECHNIQUES UTILISEES

I — MESURES DE CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE :

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées suivant le principe du Pont de Kohlrausch. Le courant continu, fourni par un accumulateur, est transformé en courant alternatif par un buzzer. Nous avons employé les cuves spéciales du professeur Rimattei dont nous avons préalablement déterminé les constantes. Le dispositif de mesure est constitué par un pont de précision (formé de deux résistances couplées) et par une autre résistance-étalon.

Les résultats, relatifs à la température de 18°, sont exprimés en mhos par cm-cm².

II — MESURE DU PH :

Nous avons employé pour cette mesure le colorimètre de Hellige avec ses colorants et ses disques.

La précision est de l'ordre de 0,2 unité de pH.

III — ALCALINITÉ :

a) *Alcalinité totale* : elle est mesurée au moyen d'une solution de $\text{SO}^4 \text{H}^2 \text{N}/10$ en présence d'hélianthine.

b) *Alcalinité permanente* : dans un ballon en pyrex on mesure 100 cm³ d'eau à analyser. On bouche ce ballon par un bouchon

traversé par une canne de verre qui sert de réfrigérant. On porte à une douce ébullition pendant 20 minutes. On laisse refroidir, on filtre dans un ballon jaugé de 100 cm³, on complète à 100 avec de l'eau distillée bouillie froide et on continue le dosage comme précédemment.

Les résultats sont exprimés en grammes de CO³ Ca par litre.

IV. — SULFURATION :

On traite un volume déterminé d'eau par un excès connu de solution d'iode à N/100 et on titre l'excès d'iode par une solution d'hyposulfite de sodium N/100 en présence d'empois d'amidon.

Les résultats sont exprimés en grammes de SH² par litre.

V. — DEGRÉS HYDROTIMÉTRIQUES :

a) *Total* : dans un flacon hydrotimétrique on mesure une quantité convenable d'eau à analyser (40, 20 ou 10 cm³). On verse goutte à goutte la solution titrée de savon jusqu'à ce que l'on obtienne une mousse épaisse de 1 cm et persistant pendant cinq minutes après agitation.

b) *Permanent* : On prépare l'eau permanente comme pour la mesure de l'alcalinité permanente ; après avoir complété à 100 cm³ on prélève 40, 20 ou 10 cm³ et on opère comme précédemment.

VI. — CHLORURES :

On transforme d'abord les sulfures en sulfates. Pour cela on ajoute à 200 cm³ d'eau à analyser 10 à 20 cm³ d'une solution de persulfate d'ammonium à 10 % (exempt de chlorures). On porte à l'ébullition, le soufre se précipite et le liquide devient louche. On laisse refroidir, on ajoute du CO³ Ca pour saturer l'acidité de l'acide sulfurique qui s'est formé lorsque le précipité de soufre s'est dissous, on filtre et on titre par une solution de NO³ Ag N/20 selon la méthode de Mohr.

Les résultats sont exprimés en grammes de chlore-élément par litre.

VII. — SPECTROGRAPHIE : Voir étude spéciale..

II. — GREOUX

La station de Gréoux étant très connue et exploitée d'une façon ininterrompue depuis plusieurs années, a fait l'objet d'un certain nombre d'études (thèses de Mme Goudard, de M. Barbe, etc.). Nous nous sommes proposé :

1° — D'exécuter un certain nombre de mesures pour pouvoir apprécier la constance des caractères d'identité de ces eaux.

2° — D'étudier l'évolution de ces eaux en bouteilles et la possibilité de les utiliser à distance.

En ce qui concerne les renseignements généraux, nous nous contenterons de citer les faits les plus saillants et tout particulièrement ceux que nous avons été à même de vérifier pendant notre séjour.

HISTORIQUE

Gréoux fut connue très tôt dans l'antiquité. Cette station tire d'ailleurs son nom de la langue celte. En effet « grezum » signifie douleur et « lin » eau :

« grezum-lin » : eau pour les douleurs.

Puis ce fut la conquête romaine qui amena à Gréoux l'élite de la population de Rome. A cette époque, la proximité d'Aix, de Riez et de Marseille a contribué à la prospérité de cette station thermale. On y a mis récemment à jour, comme datant de cette période, des pierres votives, les restes d'un hôpital et d'un temple et l'établissement thermal actuel est construit sur les anciens thermes romains.

Au moyen âge, Gréoux fut abandonnée ; au XVII^{mo} siècle, les Templiers la firent revivre et depuis cette renaissance elle attira de nombreux malades parmi lesquels nous devons citer Pauline Borghèse (1780-1825).

HYDRO-GEOLOGIE

Dans sa thèse, M. Barbe cite sous la forme suivante l'ouvrage du docteur Jaubert (Les eaux de Gréoux, 1907).

« La vallée de Gréoux, dont les limites naturelles sont, à l'ouest le grès vert et le bassin tertiaire sur lequel il s'appuie, au nord et à l'est un ligne sinueuse de montagnes secondaires, contournant au sud les rochers néocomiens qui bordent la rive gauche du

Verdon, est assise sur le terrain néocomien formé sur ce point, de couches plus ou moins compactes, d'une marne bleue, qui alterne avec des calcaires jaunâtres dont on fait une excellente chaux hydraulique. Ces couches, excepté dans les parties les plus ravinnées, sont recouvertes par des dépôts tertiaires semblables aux alluvions qui ont formé la Crau ».

La région de Gréoux est, de ce fait, ensevelie sous une épaisseur d'environ 400 mètres d'alluvions sous lesquels se trouvent des étages crétacés avec du néocomien.

On peut signaler que, sur quelques points de cette région, apparaît le terrain oxfordien et que le sol contient une grande quantité de fossiles céphalopodes.

CLIMAT

Gréoux est un village de 1. 200 habitants qui est situé sur le versant le plus méridional des Alpes, à la limite des Basses-Alpes et du Var. Il est dominé par le vieux château des Templiers et est protégé contre les vents du Nord-Ouest par une longue chaîne de collines qui courent de l'Est à l'Ouest. Le climat y est très sédatif, les variations modérées et le mistral y souffle très rarement. La température a une moyenne annuelle de + 15°.

DESCRIPTION

L'établissement thermal est situé à 1 kilomètre du village, au milieu d'un grand parc.

Le captage de la source, dans ce terrain alluvionnaire, est essentiellement constitué par un puits qui l'isole de l'alluvion qui l'entoure. Ce puits s'élève jusqu'au niveau du sol, l'eau emplît alors une cavité naturelle, de forme irrégulière, et de là est distribuée dans l'établissement.

Le débit quotidien de la source est considérable (18. 000 hectolitres) et la température de l'eau au griffon est de 35°.

ANALYSES

En 1911, les docteurs Jaubert de Beaujeu et Chaspoul, de l'Université de Lyon, ont fait de l'eau de Gréoux une analyse en raison de laquelle ils ont donné à cette source la dénomination d'eau sulfureuse, chloro-bromo-iodurée, légèrement carbogazeuse et lithinée.

Voici les résultats de leur travail exprimés en grammes par litre :

Sulfure de calcium	traces
Hydrogène sulfuré libre	0,0025
Hyposulfite de soude	0,0021
Bicarbonate de soude	0,2852
Bicarbonate de magnésie	0,0279
Silice	0,0400
Oxyde de fer	0,0023
Alumine	traces
Chlorure de sodium	2,1045
Chlorure de magnésium	0,0376
Chlorure de lithium	0,0017
Bromure de sodium	0,0219
Iodure de potassium	0,0015
Sulfate de calcium	0,1207
Sulfate de magnésium	0,0091
Sulfate de potassium	0,1125
Ammoniaque et sels ammoniacaux	traces
Acide borique	présence
Matière organique en oxygène :	
solution acide	0,0026
solution alcaline	0,0032
Acide carbonique des bicarbonates	0,1781
Acide carbonique libre	0,0320
Résidu fixe à 110°	2,7060
Barégine, glairine, matières gélatineuses, conferves et sulfuraires.	
Radioactivité : 1,153 milligrammes-minutes en 24 heures.	

RESULTATS DE NOS MESURES

Conformément au programme que nous nous sommes tracé au début de ce rapport nous n'avons pas essayé de faire de l'eau sulfureuse de Gréoux une analyse aussi complète que celle de MM. Jaubert de Beaujeu et Chaspoul, mais nous nous sommes contenté de faire un petit nombre de déterminations au griffon, ensuite au laboratoire dans les conditions suivantes : les mesures au griffon ont été faites immédiatement après le prélèvement, dans l'établissement même. Les mesures au laboratoire ont été effectuées avec de l'eau prélevée directement au griffon, placée dans des bouteilles complètement remplies pour éviter l'action de l'air et hermétiquement bouchées.

Voici les résultats trouvés :

Tableau I. — Déterminations physiques et chimiques effectuées sur l'eau de Gréoux

Mesures effectuées	Griffon	Au Laboratoire	
		15 jours après	3 mois après
Température de l'eau	35°	»	»
Conductivité à 18°. (mhos-cm-cm ²) × 10 ⁻³	3,889	3,900	3,947
pH	7,4	7,3	7,2
Alcalinité (gr. de CO ³ Ca p. litre)			
Totale	0,210	0,205	0,200
Permanente	0,040	0,030	0,025
Chlorures (gr. de Cl par litre)	1,108		
Sulfuration (gr. de SH ² par litre)	0,0024	0,0018	0,0017
Degré hydrotimétrique			
Total	40	»	»
Permanent	29	»	»

Nous apportons également un document de plus, qui est le spectre d'émission du résidu d'évaporation de l'eau de Gréoux.

Pour cela, nous avons utilisé l'appareillage suivant, que nous décrirons plus en détails dans la partie réservée à la spectrographie :

1° Un spectrographe de Féry, à optique de quartz ;

2° Un générateur de courant de haute fréquence, comme appareil producteur d'étincelle ;

3° Un éclateur à électrodes de cuivre. L'électrode inférieure est creusée d'un petit godet dans lequel on place le résidu d'évaporation de l'eau.

Les plaques utilisées étaient des plaques micro-panchromatiques Lumière et les temps de pose les suivants :

Etincelle du fer (spectre de référence)	30 secondes
Etincelle du cuivre et extrait de l'eau	5 minutes
Etincelle du cuivre	4 minutes

L'examen rapide du spectre reproduit page 20 permet de déterminer les longueurs d'onde des raies ci-dessous groupées par élément :

Longueurs d'onde en U. A.	Eléments
2776,8 2778,4 2779,8 2781,5 2783,1	Magnésium
2790,9 2795,6 2798,2 2802,9 2852,2	Magnésium
2928,6 2936,9	Magnésium
3160,9 3179,5 3933 3969 4208	Calcium
5890 5895	Sodium

COMPARAISON DES RESULTATS

Une comparaison détaillée de nos résultats avec ceux obtenus antérieurement par MM. Jaubert de Beaujeu et Chaspoul ne paraît pas utilement réalisable puisque nous avons déterminé un bien moins grand nombre d'éléments chimiques que nos prédécesseurs mais, par contre, nous avons fait des déterminations physico-chimiques importantes qui permettent de caractériser globalement l'état physico-chimique de l'eau au moment de l'expérience.

Cependant, au point de vue de la composition chimique proprement dite, nous pouvons signaler que les valeurs que nous avons trouvées pour la sulfuration totale de l'eau, tant au laboratoire qu'au griffon, se rapprochent sensiblement de celles données par Chaspoul en 1911.

Une plus grande différence existe cependant en ce qui concerne la teneur en chlore (chlorures divers) de l'eau de Gréoux.



De haut en bas : Spectre d'émission du fer
Spectre d'émission de l'extrait de l'eau de Gréoux
Spectre d'émission du cuivre

Mais on doit ajouter que, en faisant état de nos mesures de conductivité pour calculer le résidu R d'un litre d'eau minérale à 120° par la formule :

$$R \text{ mgr} = 7,2 \times 10^5 \gamma (\text{Mh}\Omega\text{s, cm, cm}^2 \text{ à } 18^\circ)$$

Nous trouvons pour R la valeur 2,79 gr alors que MM. Jaubert de Beaujeu et Chaspoul ont trouvé pour un litre d'eau à 120° la valeur 2,706 gr. En résumé, si les comparaisons effectuées ne permettent pas d'affirmer d'une façon absolue que la composition chimique de l'eau n'a pas varié depuis 1911, il est tout de même raisonnable d'admettre que, s'il y a eu des variations, elles ont été assez faibles pour ne pas entraîner une modification de la valeur thérapeutique des eaux dont de nombreuses observations cliniques attestent la constante valeur.

EVOLUTION

Des travaux antérieurs (1) démontrent que certaines eaux sulfurées mises en bouteilles, hermétiquement fermées et remplies complètement, conservent presque intacte leur sulfuration totale et gardent aussi pendant un temps assez long leurs propriétés thérapeutiques.

En ce qui concerne l'eau de Gréoux que nous avons prélevée au griffon et mise dans des bouteilles de bière soigneusement lavées au mélange sulfochromique, à l'eau distillée et à l'eau minérale, complètement remplies et fermées, nous devons signaler que, par suite de la contraction de l'eau minérale pendant son refroidissement, il est resté au-dessus de cette eau un faible volume rempli de gaz. Aussi les résultats obtenus pour la conservation de l'eau en bouteilles ne sont pas absolument identiques à ceux trouvés par nos prédécesseurs pour des eaux sulfurées froides.

Ainsi pour la sulfuration totale de l'eau de Gréoux nous avons trouvé les chiffres suivants :

Au griffon	Au Laboratoire	
	15 jours après	3 mois après
0,0024	0,0018	0,0017

(1) J. PETIT. — Contribution à l'étude des variations des propriétés physico-chimiques des eaux sulfureuses. Thèse pharmacie Marseille, 1938.

On a donc une variation assez importante (30 % environ), mais il semble que cette variation se produit assez rapidement au contact de l'atmosphère gazeuse limitée de la bouteille, puis l'eau conserve une sulfuration constante si la bouteille reste fermée.

Les mesures d'alcalinité et de pH semblent indiquer également une évolution très lente à partir du 15^{me} jour.

Ainsi on a trouvé :

	Au griffon	Au Laboratoire	
		15 jours après	3 mois après
pH	7,4	7,3	7,2
Alcalinité	0,210	0,205	0,200

Le sens de ces faibles variations est cependant très net, il y a une diminution parallèle du pH et de l'alcalinité.

La conductivité électrique, au contraire, paraît augmenter légèrement mais ces variations sont plus faibles.

J. Petit et M. Andréi ont montré qu'une eau sulfureuse, conservée en bouteilles débouchées, perd très rapidement sa sulfuration. A la suite de ces travaux et de nos recherches nous sommes conduits à penser que c'est à l'atmosphère limitée existant dans les bouteilles d'eau sulfureuse transportée qu'est due la diminution de la sulfuration, de l'alcalinité et du pH.

Pour obtenir une meilleure conservation il faudrait sans doute, après avoir rempli complètement les bouteilles d'eau thermale à 35°, les boucher, les laisser refroidir puis les compléter avec de l'eau contenue dans une bouteille placée dans les mêmes conditions que la première.

EMPLOI THERAPEUTIQUE DE L'EAU

Elle est principalement prise en douches et en bains, donnés en baignoires ou en piscines particulières. Des bains en commun peuvent être pris dans une grande piscine dont les vapeurs sulfureuses et radioactives fournissent des inhalations bienfaisantes.

INDICATIONS ET CONTRE-INDICATIONS

Le rhumatisme sous toutes ses formes constitue la principale indication des eaux de Gréoux, mais ces dernières donnent également de très bons résultats dans les dermatoses et dans certaines

affections gynécologiques. Enfin nous devons signaler une propriété remarquable des eaux de Gréoux, mise en évidence par des chercheurs de notre laboratoire (1). Il s'agit de l'action de l'eau de Gréoux sur la tension artérielle des rhumatisants au cours de la cure.

Voici résumés, d'après notre maître, le professeur Rimattei, les résultats d'une longue étude statistique (1.100 cas) concernant ce phénomène :

1° — La tension diastolique est peu influencée et pour ainsi dire inchangée au cours du traitement thermal.

2° — La tension systolique en fin de cure est :

diminuée pour 68,3 p. 100 des malades

augmentée pour 11,9 p. 100 des malades

inchangée pour 19,8 p. 100 des malades

3° — La diminution de tension systolique, c'est-à-dire l'effet hypotenseur de l'eau sulfureuse, qui est en moyenne de 5 centimètres de mercure, s'observe principalement chez les malades à tension systolique initiale élevée. L'abaissement s'établit parfois dès les premiers bains sulfureux, et se maintient ensuite jusqu'à la fin du traitement. Parfois, au contraire, il y a abaissement continu de la tension systolique du commencement à la fin. Le pourcentage des abaissements de tension systolique diminue avec la valeur initiale de la tension systolique. Quand celle-ci est comprise entre 26 et 23 centimètres de mercure, il est égal à 100 ; il n'est plus que de 92,3 pour les tensions systoliques comprises entre 20 et 19 centimètres, et il tombe à 55,1 quand la tension maximum se rapproche de la normale (14 et 15 centimètres). L'âge des malades intervient aussi pour faire varier les pourcentages. La statistique nous apprend qu'il y a abaissement dans 39,4 p. 100 des cas de zéro à quarante ans ; 63 p. 100 de cinquante à soixante ans ; 57,7 p. 100 de soixante à soixante-dix ans.

4° — Des considérations analogues s'appliquent aux augmentations de tension systolique qui ne dépassent jamais 3 centimètres. Le pourcentage des augmentations de tension est d'autant plus petit que la tension systolique initiale est plus grande : pas d'augmentation pour les tensions systoliques comprises entre 22 et 26

(1) L. et S. GOUARD. — La cure thermale: Gréoux-les-Bains. *Marseille Médical*, n° du 15 nov. 1937 (76^{me} année).

centimètres ; 13 p. 100 pour des tensions de 16 à 17 ; 50 p. 100 pour les faibles tensions systoliques (10 et 11 cm.).

Influence de l'âge sur l'augmentation de pression de tension systolique : 10,6 p. 100 de cas entre zéro et quarante ans ; pourcentage maximum 17,6 p. 100 entre soixante et soixante-dix ans ; 5,9 p. 100 au-dessus de soixante-dix ans.

Ainsi, qu'il y ait abaissement ou élévation de la tension artérielle systolique, la cure thermale tend à rapprocher la tension artérielle systolique des malades de leur tension normale...

... Enfin, l'action de la cure therminale sur la tension systolique artérielle dépend de la nature de l'affection rhumatismale traitée.

Dans les localisations cutanées du rhumatisme on a un abaissement de tension dans 62,5 p. 100 des cas ; dans le rhumatisme chronique, 46,6 p. 100 ; dans les arthralgies simples, 38,9 p. 100 (1). Au point de vue pratique, l'action hypotensive fréquente du traitement des rhumatismes à Gréoux permet d'appliquer sans danger ce traitement à certains rhumatisants hypertendus et on peut ajouter que, pour ces malades, l'action des eaux et celle du climat sédatif contribuent à améliorer à la fois leur état local et leur état général.

(1) F. RIMATTEI. — Deux stations d'eaux sulfurées calciques de Provence. Gréoux (Basses-Alpes) et Camoins-les-Bains (Marseille). *Paris Médical* (1939).

III. — DIGNE

HISTORIQUE

Comme celles de Gréoux, les eaux de Digne étaient déjà utilisées par les Romains puisque dans les fouilles de cette ville on a trouvé des restes de piscines datant de l'époque romaine. La station fut, à ce moment-là, très fréquentée, puis l'invasion des Barbares la fit oublier et ce n'est qu'au XII^{me} siècle que les Templiers la remirent en honneur. Au XVII^{me} siècle, M^{me} de Sévigné y fit un long séjour et en parla dans ses lettres célèbres. Au XVIII^{me} siècle les militaires vinrent y soigner leurs blessures et depuis ces eaux furent toujours fréquentées.

GEOLOGIE

Au point de vue géologique Digne fait partie de la région connue sous le nom de « zone du Gapençais ». Elle est caractérisée par une structure comprenant du trias, du jurassique, du crétacé et parfois de la mollasse rouge. On trouve dans les terrains de Digne des fossiles connus sous le nom d'étoiles des Alpes et très utilisés en bijouterie.

DESCRIPTION DE LA VILLE ET DU CLIMAT

Digne est une ville ancienne dont l'altitude est de 600 mètres. Elle est située sur la Bléone et dominée par des montagnes. Les étés y sont très chauds, mais les nuits, toujours fraîches, permettent un sommeil calme et réparateur.

L'établissement thermal est situé à 3 kilomètres de la ville, on y arrive par une route très agréable, presque toujours ombragée. Il se dresse devant un énorme rocher taillé à pic duquel émergent les sources minérales au nombre de douze, dont onze sont chaudes (37 à 43°) et la dernière tempérée (22°).

Nous n'avons étudié que l'eau de la source des Etuves qui est la plus utilisée et l'eau dite de Mélange, constituée par les douze sources de Digne réunies toutes ensemble et qui alimentent les baignoires.

Nous rappelons que l'utilisation artificielle de la source Mélange par réunion des eaux des douze sources naturelles est de date récente et a été réalisée à la suite des travaux du professeur Lepape dont le rapport concluait à une grande similitude des différentes sources entre elles et par suite à la possibilité de créer une source

dite Mélange, plus abondante et dont l'efficacité thérapeutique ne serait pas inférieure à celle des eaux composantes.

Le griffon de la source des Etuves, creusé dans le rocher, est situé au fond d'une grotte de 5 à 6 mètres de long, de 1 m. 50 de large et assez haute pour pouvoir y circuler debout. L'eau sourd dans un bassin situé au fond de la galerie. Ce bassin a approximativement 1 m. 50 de largeur sur 1 m. 50 de profondeur. Lorsque le débit de la source augmente le surplus se déverse dans la galerie. Du griffon deux tuyaux principaux amènent l'eau, le premier dans un grand bassin extérieur couvert où elle se mélange aux eaux des autres sources, le deuxième directement dans certaines cabines où l'eau des Etuves est utilisée seule et non mélangée.

La température de cette eau est de 43°2.

Nous avons prélevé l'eau dans le bassin qui ferme la galerie.

L'eau dite de mélange, constituée par la réunion des eaux des sources de Saint-Henri, Saint-Augustin, Saint-Etienne, des Vertus, des Etuves, Saint-Gilles, Source D, source C, Source froide, Source B, Source tempérée et Source A a été prise aux robinets des baignoires. Sa température est de 41°2.

Nous avons groupé nos résultats dans les tableaux II et III.

ANALYSES

En 1890 Willm a donné de l'eau des Etuves l'analyse suivante dont les résultats sont exprimés en grammes par litre :

Acide carbonique des bicarbonates	0,1857
Acide carbonique libre	0,0175
Hydrogène sulfuré libre	0,0005
Carbonate de calcium	0,1797
Carbonate de magnésium	0,0263
Hyposulfite de sodium	0,0044
Chlorure de sodium	2,5100
Bromure de sodium	0,0008
Iodure de sodium	traces
Sulfate de sodium	0,7608
Sulfate de potassium	0,1623
Sulfate de calcium	0,6227
Sulfate de magnésium	0,3526
Silice	0,0147
Oxyde ferrique et phosphate	0,0007
Acide borique	»
Lithium	»
Ammoniaque	»
Matière organique	»
Poids du résidu à 180°	4,6350
	4,6447

En 1908, M. Chaspoul, dans sa thèse, étudia la même source.

Voici son analyse dans laquelle les résultats sont exprimés en grammes par litre :

Sels ammoniacaux	traces
Nitrites	0
Nitrates	0
Résidu fixe à 110°	4,625
Silice	0,0182
Oxyde de fer	0,0083
Alumine	0,0010
Acide phosphorique	traces
Chaux	0,362
Magnésie	0,129
Potasse	0,082
Soude	1,617
Acide sulfurique en SO ³	1,053
Acide chlorhydrique	1,5184
Iode	traces
Brome	»
Arsenic	présence
Acide borique	traces
Lithine	»
Acide carbonique total	0,1916
Acide carbonique libre et semi-combiné	0,1770
Sulfure de calcium	0,0014
Hydrogène sulfuré	0,0003
Hyposulfite de sodium	traces
Matière organique en oxygène : sol. acide	0,000750
sol. alcaline	0,000250

En 1931, M. Lepape a fourni des eaux de Digne une analyse complète dont nous ne donnerons que les résultats se rapportant à l'eau étudiée par nous, c'est-à-dire à l'eau de la source des Etuves :

Température	42°9
Soufre en milligrammes par litre	2,85
Résidu fixe à 180° en grammes par litre	3,579
Radon en millimicrocuries par litre d'eau à l'émergence	0,242
Radium en millimicrogrammes par litre	0,0081
Radium en millicrogrammes par gramme de résidu fixe	0,0023

RESULTATS DE NOS MESURES

Tableau II. — Déterminations physiques et chimiques sur la source des Etuves

Mesures effectuées	Griffon	Au Laboratoire	
		15 jours après	3 mois après
Température	43° 2	»	»
Conductivité à 18° (mhos-cm-cm ²) × 10 ⁻³	4,585	4,803	4,797
pH	7,2	7,3	7,3
Alcalinité (gr. de CO ³ Ca p. litre)			
Totale	0,230	0,225	0,220
Permanente	0,045	0,035	0,025
Chlorures (gr. de Cl par litre)	1,160	»	»
Sulfuration (gr. de SH ² par litre)	0,0024	0,0012	0,0010
Degré hydrotimétrique total	72°	»	»
Permanent	64°	»	»

Tableau III. — Déterminations physiques et chimiques sur la source dite « Mélange »

Mesures effectuées	Griffon	Au Laboratoire	
		15 jours après	3 mois après
Température	41° 2	»	»
Conductivité à 18° (mhos-cm-cm ²) × 10 ⁻³	4,563	4,804	4,797
pH	7,2	7,2	7,2
Alcalinité (gr. de CO ³ Ca p. litre)			
Totale	0,230	0,220	0,210
Permanente	0,095	0,085	0,030
Chlorures (gr. de Cl par litre)	1,143	»	»
Sulfuration (gr. de SH ² par litre)	0,00085	0,00034	néant
Degré hydrotimétrique total	72°	»	»
Permanent	64°	»	»

Pour les eaux de Digne, nous avons également fait l'étude spectrographique du résidu d'évaporation des deux sources. Les spectres ont été obtenus avec le dispositif expérimental cité plus haut (appareil de haute fréquence alimentant l'éclateur à électrodes de cuivre, spectrographe en quartz de Féry et plaques micro-panchromatiques) et avec les mêmes temps de pose.

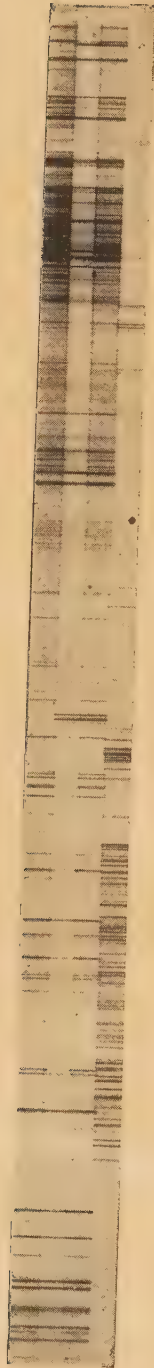
La comparaison de ces deux spectres, placés côte-à-côte, mon-

tre surtout quand on les examine au comparateur, qu'ils sont pratiquement identiques. Ainsi, comme on pouvait s'y attendre, les résultats de l'analyse spectrographique ne sont pas contradictoires avec ceux de l'analyse chimique démontrant l'identité de composition des deux sources, résultat qui avait été prévu par M. le professeur Lepape, instigateur de la réunion en une seule de douze sources, de faible débit, appartenant au même bassin hydrologique.

Depuis que la transformation du captage des eaux de Digne a réduit à deux les diverses sources qui alimentaient la station, c'est la première fois qu'il a été établi physiquement (conductivité électrique, spectre d'émission du résidu d'évaporation) et chimiquement (analyse rapide) que cette transformation n'apportait aucun préjudice aux propriétés physico-chimiques de ces eaux tout en facilitant une meilleure utilisation.

On trouve ci-contre les spectres de la source Etuves et de la source Mélange et nous donnons dans le tableau ci-dessous quelques-unes des raies dont nous avons déterminé les longueurs d'onde :

Longueurs d'onde en U. A.	Eléments
2776,8 2778,4 2779,8 2781,5 2783,1	Magnésium
2790,9 2795,6 2798,2 2802,9 2852,2	Magnésium
2928,6 2936,9	Magnésium
3460,9 3479,5 3933 3969 2408	Calcium
5890 5895	Sodium



De haut en bas : Spectre d'émission du fer
Spectre d'émission de l'extract de l'eau de la source Etuves
Spectre d'émission de l'extract de l'eau de la source Mélange
Spectre d'émission du cuivre

COMPARAISON DES RESULTATS

Comme pour les eaux de Gréoux nous ne ferons pas une longue discussion au sujet de la comparaison des analyses que nous avons pu nous procurer et des résultats obtenus par nous-même.

Disons simplement que des calculs élémentaires permettent d'affirmer que, sauf en ce qui concerne les composés sulfurés dont on connaît la rapide évolution dans ces eaux, il y a concordance entre les analyses de Willm et de Chaspoul.

Nous n'avons qu'une analyse partielle des eaux de Digne (Source Etuves) faite par M. Lepape en 1931. Le professeur Lepape a trouvé une sulluration exprimée en milligrammes de soufre par litre de 2,85 et nous n'avons trouvé nous-même que 2,12. Ces deux concentrations sont assez différentes de celle fournie par Chaspoul mais concordent avec le chiffre donné par Willm.

En ce qui concerne l'extrait sec, en utilisant toujours la formule empirique :

$$R \text{ mgr} = 720.000 \gamma_{18^{\circ}} (\text{mho, cm, cm}^2)$$

il semble que la minéralisation totale de l'eau de la source Etuves ait diminué dans ces dernières années puisque nos résultats et ceux du professeur Lepape donnent 3,6 grammes environ au lieu de 4,6447 gr. et 4,625 gr. trouvés respectivement par Willm et Chaspoul.

L'interprétation des différences de composition chimique révélées par ces analyses est sans doute assez délicate et, dans une station où se trouve un si grand nombre de sources, seule une étude hydro-géologique complète pourrait permettre de formuler des conclusions raisonnables.

En ce qui concerne la source Mélange, nous ne possédons pas de documents antérieurs et on trouvera ci-dessus quelques déterminations qui permettent de caractériser cette eau. On peut d'ailleurs remarquer, en comparant nos analyses de la Source « Etuves » et celles de la Source Mélange, que ces 2 eaux ne sont pas différentes l'une de l'autre, ce qui apporte une nouvelle confirmation aux conclusions du rapport du professeur Lepape.

EVOLUTION DES EAUX

Nous ne nous sommes occupée que de celle relative à la conservation de l'eau en bouteilles fermées, mais non complètement rem-

plies. En effet, une bouteille remplie d'eau minérale chaude et fermée, si elle est abandonnée à elle-même, se refroidit et on voit apparaître à la partie supérieure du goulot un espace rempli de gaz. C'est dans ces conditions que l'eau a été d'abord transportée puis conservée et analysée ensuite.

1° *Source des Etuves* : Voici la comparaison des résultats obtenus sur l'eau mesurée au griffon et sur l'eau conservée et analysée au laboratoire.

Mesures effectuées	Griffon	Au Laboratoire	
		15 jours après	3 mois après
Conductivité à 18° (mhos-cm-cm ²) × 10 ⁻³	4,585	4,803	4,797
pH	7,2	7,3	7,3
Alcalinité (gr. de CO ³ Ca p. litre)			
Totale	0,230	0,225	0,220
Permanente	0,045	0,035	0,025
Sulfuration (gr. de SH ² par litre)	0,0024	0,0012	0,0010

Si on considère les chiffres de ce tableau on peut dire que la seule variation importante est celle de la sulfuration totale qui, exprimée en H²S, passe de 2,4 mg à 1,2 mg 15 jours après et enfin à 1 mg, 3 mois après. En somme, à ce point de vue là, l'eau paraît stabilisée au bout de 15 jours.

En ce qui concerne la conductivité les variations ne dépassent pas 4 p. 100. Le pH reste inchangé et l'alcalinité varie aussi très peu mais il faut signaler que les variations de l'alcalinité, pour faibles qu'elles soient, sont toujours du même sens (diminution) alors que la conductivité électrique augmente légèrement.

On ne peut évidemment affirmer, qu'après 3 mois de séjour en bouteilles et après avoir perdu la moitié de son soufre, cette eau conserve son efficacité thérapeutique. Seule, une expérience faite sur des malades au cours d'une cure d'eau minérale par ingestion permettrait de décider.

2° *Source Mélange* : Nous avons étudié dans les mêmes conditions l'eau dite Mélange et nous avons obtenu des résultats qui

ressemblent à ceux fournis par la source Etuves ainsi que le montre le tableau ci-après :

Mesures effectuées	Griffon	Au Laboratoire	
		15 jours après	3 mois après
Conductivité à 18° (mhos-cm-cm ²) × 10 ⁻³	4,563	4,804	4,797
pH	7,2	7,2	7,2
Alcalinité (gr. de CO ³ Ca p. litre)			
Totale	0,230	0,220	0,210
Permanente	0,095	0,085	0,030
Sulfuration (gr. de SH ² par litre)	0,00085	0,00034	néant

Cependant la sulfuration totale de cette source, qui est moindre que celle de la source Etuves, diminue encore plus rapidement et au bout de 3 mois elle a complètement disparu ; cette eau ne paraît donc pas se stabiliser comme celle de la source Etuves.

EMPLOI THERAPEUTIQUE

Les eaux de Digne s'administrent en boissons, bains de baignoire, bains d'étuve, douches, gargarismes, inhalations, lavages gynécologiques. Il n'y a pas de piscine, mais les baignoires sont alimentées par une eau courante, c'est-à-dire par une eau vivante, très efficace.

INDICATIONS

Les principales indications de ces eaux sont : les dermatoses comme l'eczéma, le lichen, l'ichtyose, l'impétigo, certaines formes de tuberculose osseuse, la scrofule. Le rhumatisme sous toutes ses formes, articulaire, musculaire, trouve dans les eaux de Digne une amélioration constante sinon une guérison à peu près complète. On emploie aussi ces eaux avec succès contre les suites de traumatisme : fracture, luxations ou blessures. Enfin elles ont aussi comme indication les maladies des voies respiratoires supérieures : amygdalites, laryngites et même les catarrhes ainsi que certaines affections gynécologiques (métrite).

CONTRE-INDICATIONS

Ce sont celles des eaux sulfureuses en général : les maladies aiguës et fébriles, la tuberculose évolutive et le cancer.

IV. — AIX-EN-PROVENCE

HISTORIQUE

Après sa victoire sur les Saliens, en 123 avant Jésus-Christ, le proconsul Sextius Calvinus fit établir un camp près des sources d'eau thermale d'Aix pour que ses soldats puissent s'y reposer. C'est à cette cité qu'il donna le nom « d'Aquae Sextiae ».

Quelques années plus tard Marius fit embellir la ville, les thermes furent alors décorés luxueusement, on y construisit des temples, des arènes, des palais.

Pendant les premiers siècles de l'ère chrétienne Aix fut dévastée plusieurs fois par les barbares, mais chaque fois elle fut reconstruite et, en 800, sous Charlemagne, elle devint la capitale du royaume de Provence. Sous le règne du roi René son prestige ne fit que grandir. En 1536, Aix fut de nouveau ruinée, puis les guerres de religion y amenèrent une grande misère à laquelle s'ajouta, en 1720, une grave épidémie de peste. Pendant la Révolution Aix fut abandonnée, puis elle ressuscita pour ainsi dire et de nombreux malades fréquentèrent cette station depuis cette époque. Parmi ceux-ci il en est de célèbres tels que son Altesse Royale l'Archiduchesse de Milan, le duc Villars, Pauline Borghèse, etc.

HYDRO-GEOLOGIE

Dans sa thèse, M. Sigaud a donné sur la géologie d'Aix des renseignements très complets dont nous extrayons les passages suivants :

« Un des caractères distinctifs de la région d'Aix est la variété des formations accumulées au sein d'un espace relativement étroit. En jetant les yeux sur la carte géologique des environs d'Aix on voit qu'ils se partagent très naturellement en trois parties ou subdivisions régionales.

A l'Est, c'est le massif de Sainte-Victoire, les terrains secondaires dominant dans cette partie. Au sud de l'Arc ce sont les bassins de Gardanne, de Fuveau et de Trets formés de rochers crétacés de divers âge, montrant un faciès fluvio-lacustre. Enfin au nord et à l'ouest de la ville le terrain tertiaire, soit lacustre et gypseux, soit marin et molassique domine ».

On trouve aux environs d'Aix un volcan éteint et on suppose que c'est à ce volcan endormi que l'on doit la thermalité des eaux d'Aix.

SITUATION ET CLIMAT

Aix est située à 28 kilomètres au nord de Marseille, à 200 mètres d'altitude, dans une cuvette entourée de collines boisées. Les pluies y sont rares et courtes mais drues. Le climat y est doux mais non maritime, car Aix est séparée de la mer par la chaîne de l'Etoile (716 mètres). Au nord et nord-ouest Aix est protégée du mistral par la chaîne de Sainte-Victoire (de 300 à 1.000 mètres). Au total le climat d'Aix est sédatif et complète l'action des eaux.

L'établissement thermal s'élève sur les anciens thermes romains, à la périphérie de la ville. Il est adossé à un parc où on peut voir des restes de fortifications et une tour du XV^{mo} siècle. La source Sextius émerge par quatre griffons dont le débit minimum est de un million de litres par jour. La température de l'eau au griffon est de 34°.

ANALYSE

Les eaux d'Aix sont des eaux thermales radioactives oligométalliques, bicarbonatées, calciques et magnésiennes, avec silice et manganèse à l'état colloïdal.

On a fait de nombreuses analyses de l'eau de Sextius et dès 1705 Emeric et Lauthier disaient y trouver : « nitre, vitriol, alun et rouille de fer ».

En 1873 Willm, d'après l'analyse de l'Ecole des Mines, reconnu dans l'eau de Sextius les groupements suivants exprimés en grammes par litre :

Acide carbonique des bicarbonates	0,1346
Acide carbonique libre	0,1346
Carbonate de calcium	0,1410
Carbonate de magnésium	0,0054
Carbonate ferreux	0,0056
Silicate de magnésium	0,0210
Silice en excès	0,0078
Chlorure de sodium	0,0228
Sulfate de sodium	0,0228
Sulfate de magnésium	0,0218
Matière organique	0,0040
	0,2522
Poids du résidu fixe	0,2540
Bicarbonate de calcium	0,2032
Bicarbonate de magnésium	0,0088
Bicarbonate ferreux	0,0078

En 1907, M. Pécheux, professeur à l'Ecole des Arts et Métiers d'Aix, donne de la source Sextius l'analyse suivante, où les résultats sont exprimés en grammes par litre :

Résidu fixe à 120°	0,260
Sulfates en acide sulfurique	0,0272
Chaux	0,0949
Soude	0,0200
Potasse	traces
Silice et alumine	0,034
Chlorures	0,0355
Acide carbonique des carbonates	0,1247
Nitrates	néant
Ammoniaque	»
Phosphates	»
Degré hydrotimétrique	28°
Oxygène emprunté au permanganate	0,0002

En 1925, M. Sigaud donna les analyses suivantes, où les résultats sont exprimés en milligrammes par litre :

Date de prélèvement	15/11/24	15/3/25	
Température de l'air	18°	13°	
Température de l'eau	33°7	33°9	
Gaz dissous	30 cc 5	29 cc 8	
Composés d' {	anhydride carbonique .	8 cc 1	8 cc 0
	oxygène	6 cc 8	6 cc 7
	azote	15 cc 6	15 cc 1
Matière organique en milieu acide ..	0,5	0,4	
Matière organique en milieu alcalin ..	0,5	0,3	
Nitrites en N ² O ³	néant	néant	
Nitrates en N ² O ⁵	0,4	0,4	
Ammoniaque salin en NH ³	0,02	0,01	
Ammoniaque albuminoïde en NH ³	néant	néant	
Chlorures en NaCl	49	37	
Phosphates en P ² O ⁵	0,1	0,1	
Sulfates en SO ³	38	41	
Réaction	neutre	neutre	
Alcalinité en SO ⁴ H ²	220	220	
Résidu à 110°	384	372	
Résidu au rouge	329	316	
Perte au rouge	55	56	
Silice en SiO ²	11,5	12	
Oxydes de fer et d'alumine	1,5	2	
Chaux en CaO	107,5	107,5	
Magnésie en MgO	37	37	
Potasse en K ² O	2,2	2,4	
Soude en Na ² O	27,9	24,1	
Manganèse en Mn	0,001	0,001	
Arsenic	néant	néant	
Bore	néant	néant	

Date de prélèvement	15/11/24	15/3/25
Degré hydrotimétrique total	29°	29°
Degré hydrotimétrique permanent	11°5	11°5
Résistivité à 15°	2050	2080
Résistivité permanente à 15°	4065	4105
Conductivité totale à 15°	$0,488 \times 10^{-3}$	$0,481 \times 10^{-3}$
Conductivité permanente à 15°	$0,246 \times 10^{-3}$	$0,243 \times 10^{-3}$
Radioactivité en millimicrocuries ... 0,35		

Conclusion : Eau bicarbonatée mixte, faiblement manganifère à thermalité modifiée et radioactivité faible.

RESULTATS DE NOS MESURES

Nous avons fait l'analyse de l'eau d'Aix conservée de deux façons.

1° L'eau a été prélevée à la buvette, dans des bouteilles de bière, complètement remplies et hermétiquement fermées.

2° Elle a aussi été prélevée de la même façon dans les bouteilles capsulées qui sont livrées au commerce par l'Etablissement Sextius.

Les analyses ont été faites, la première au griffon, immédiatement après le prélèvement à la buvette, les deux autres au laboratoire.

Voici nos résultats :

Tableau IV. — 1° Eau conservée dans les bouteilles de bière

Mesures effectuées	Griffon	Au Laboratoire	
		4 jours après	15 jours après
Température	33° 6	»	»
pH	7,2	7,2	7,2
Conductivité à 18° (mho-cm-cm ²) × 10 ⁻⁶			
Eau non diluée	528	528	531
Dilution au 1/10°	59	59,9	58,5
Dilution au 1/100°	5,60	5,7	5,75
Alcalinité (gr. de CO ³ Ca p. litre)			
Totale	232,5	232,5	232,5
Permanente	55	55	55
Degré hydrotimétrique			
Total	30°	30°	30°
Permanent	13°	13°	13°
Chlorures (mg de Cl p. litre)	30,62	30,62	30,62

Nous avons fait en même temps l'analyse de l'eau prélevée au même moment et dans les mêmes conditions dans les bouteilles capsulées.

Voici les résultats obtenus :

Tableau V

Mesures effectuées	Griffon	Au Laboratoire	
		4 jours après	15 jours après
Température	33° 6	»	»
pH	7,2	7,2	7,2
Conductivité à 18° (mho-cm-cm ²) × 10 ⁻³			
Eau non diluée	528	528	528
Dilution au 1/10 ^e	59	58,9	58,5
Dilution au 1/100 ^e	5,6	5,6	5,75
Alcalinité (mg de CO ³ Ca p. litre)			
Totale	232,5	232,5	232,5
Permanente	55	55	55
Degré hydrotimétrique			
Total	30	30	30
Permanent	13	13	13
Chlorures (mg de Cl p. litre)	30,62	30,62	30,62

Pour Aix-en-Provence, nous avons fait également le spectre d'émission du résidu d'évaporation. Nous avons employé le même dispositif, les mêmes plaques, les mêmes temps de pose que pour les spectres des eaux de Digne et de Gréoux.

L'examen rapide de ce spectre permet de déterminer les longueurs d'onde suivantes des raies ci-dessous groupées par élément :

Longueurs d'onde en U. A.	Éléments
2776,8 2778,4 2779,8 2781,5 2783,1	Magnésium
2790,9 2795,6 2798,2 2802,9 2852,2	Magnésium
2928,6 2936,9	Magnésium
3160,9 3179,5 3933 3969 4208	Calcium
5890 5895	Sodium

COMPARAISON DES RESULTATS

Quoique réduite aux éléments essentiels, notre analyse physico-chimique nous permet également de mettre en évidence des résultats intéressants concernant la constance des propriétés physiques et chimiques de l'eau Sextius. En effet, si nous comparons les mesures que nous avons faites au griffon de l'eau Sextius avec celles effectuées au même griffon par M. Pécheux (1907), et M. Sigaud (1924-1925), nous pouvons conclure qu'en ce qui concerne les chlorures (exprimés en ClNa) l'alcalinité, le degré hydrotimétrique, la conductivité électrique et le pH, il y a concordance entre les résul-



De haut en bas : Spectre d'émission du cuivre
Spectre d'émission de l'extrait de l'eau de la source Sextius
Spectre d'émission du fer

tats fournis par les différents expérimentateurs à 18 ans d'intervalle, la constance des propriétés étant ainsi établie pour la période de 1907 à 1942. Ces conclusions ne surprendront pas, car l'hydrogéologie de la source Sextius et les particularités de son captage, longuement décrites dans les rapports de M. Urbain, de M. Genty et du Professeur Repelin, expliquent que cette eau de Sextius d'origine profonde, est amenée à la surface du sol par des ouvrages d'art qui la protègent parfaitement contre la contamination par les eaux de ruissellement ou toute autre infiltration, ce qui est encore confirmé par les analyses bactériologiques de l'eau Sextius (0 germe, 0 coli).

EVOLUTION DES EAUX

Nos mesures, portant sur la diagnose (analyse physico-chimique rapide) de l'eau de Sextius, nous permettent de caractériser cette eau et de donner une idée de son évolution quand elle est conservée en bouteilles spéciales ou en bouteilles commerciales capsulées. La comparaison des résultats d'analyse relatifs à l'eau prélevée au griffon et mesurée immédiatement et à l'eau conservée en bouteilles spéciales et mesurée une première fois au bout de 4 jours, une deuxième fois au bout de 15 jours et enfin à l'eau conservée en bouteilles commerciales capsulées et mesurées au bout des mêmes intervalles de temps (4 jours et 15 jours), nous permet d'affirmer que la conservation de l'eau de Sextius est aussi bonne lorsque cette eau est enfermée dans des bouteilles spéciales (bouteilles de bière lavées au mélange sulfochromique, puis à l'eau minérale, entièrement remplies d'eau au griffon et fermées hermétiquement grâce à la bague de caoutchouc, aucune bulle d'air n'existant dans la bouteille au moment de sa fermeture) que lorsqu'elle est dans des bouteilles commerciales ordinaires qui, il faut le signaler, sont remplies et capsulées à l'aide d'une machine perfectionnée dont la qualité se trouve ainsi contrôlée et affirmée par nos expériences. Nous pouvons ajouter que nos déterminations conductimétriques de l'eau de Sextius au griffon ou conservée en bouteilles et celles des échantillons correspondants dilués par l'eau pure démontrent que cette eau est presque totalement ionisée, circonstance favorable à l'action des éléments constituants de l'eau sur l'organisme.

De plus, ces mesures de conductivité attestent le caractère oligo-métallique de cette eau dont la dilution au 1/100^{me} présente le phénomène d'une rétrogradation de l'ionisation.

CONCLUSIONS

Ce que l'on vient de dire montre que l'eau de Sextius, dont de très nombreuses observations médicales ont démontré depuis longtemps l'efficacité dans certaines affections et en particulier dans les maladies des veines, est un remède parfaitement défini, toujours semblable à lui-même, que le médecin peut prescrire en toute confiance.

DEUXIEME PARTIE

ANALYSE QUALITATIVE SPECTROSCOPIQUE ET SPECTROGRAPHIQUE DES EAUX MINERALES

I. — Etude des spectres d'émission du résidu d'évaporation des eaux minérales

PRINCIPE

Les chimistes utilisent souvent la couleur des flammes obtenues en portant un fil de platine, préalablement nettoyé, dans une solution à analyser, ce fil étant reporté dans une région convenable de la flamme d'un bec Bunsen. La flamme incolore du bec Bunsen prend alors une coloration caractéristique, franchement jaune pour le sodium, mauve pour le potassium, rouge-carmin pour le lithium, rouge-brique pour le calcium, vert-émeraude pour le thallium, etc. . . , s'il s'agit de solutions aqueuses ne renfermant comme constituant principal qu'un des sels correspondant à l'élément que l'on veut caractériser ; généralement, ce sont les chlorures qui fournissent les meilleurs résultats.

Quand il s'agit d'un mélange dont les proportions sont telles que chaque élément apporte une intensité de coloration sensiblement la même, il est beaucoup plus difficile d'y reconnaître la présence d'un élément déterminé.

Différents artifices peuvent être employés pour améliorer la méthode d'analyse par les flammes, ainsi si on a un mélange de sodium et de potassium, la lumière jaune du sodium masquera le plus souvent la coloration mauve du potassium, mais, en regardant à travers un verre coloré par l'oxyde bleu de cobalt qui élimine la lumière du sodium, on pourra apercevoir une lumière rose qui caractérise dans ces conditions le potassium. De même, on pourra remplacer le mélange acide borique-acide sulfurique porté à l'ex-

trémité du fil de platine, lequel ne fournit qu'une flamme assez pâle bordée de vert, par le mélange acide borique-acide sulfurique et alcool méthylique qui donne lieu à la formation d'éther borique volatil, colorant franchement la flamme du bec Bunsen en vert.

A cette méthode ancienne d'analyse par les flammes, il est préférable de substituer l'analyse spectroscopique ou spectrographique des flammes obtenues au moyen d'instruments spéciaux (brûleurs). En effet, il est admis communément aujourd'hui que la lumière ou la coloration donnée à la flamme dans la méthode précédente est produite par l'action d'une haute température sur les molécules des corps à analyser, ce qui a pour effet de décomposer ces molécules en faisant apparaître les propriétés optiques de certains des atomes composants. Les colorations obtenues avec les sels sont indépendantes de l'acide du sel et caractérisent en général le métal uni à l'acide ; autrement dit la coloration de la flamme, quand il s'agit d'un corps pur, est une propriété atomique.

La recherche des éléments par cette méthode est bien facilitée quand on peut étudier ce que nous appelons le spectre de la lumière colorée fourni par la flamme. Et la méthode jouit de la propriété fondamentale suivante : pour connaître les éléments d'un mélange, il n'est pas nécessaire de réaliser la séparation préalable en principes immédiats de ce mélange. Enfin, la méthode d'analyse des flammes a été généralisée :

1° En utilisant d'autres moyens pour produire la lumière émise par les atomes constituants des mélanges (arcs, étincelles, etc. . .) ;

2° En variant les conditions d'expérience de manière à pouvoir obtenir, par exemple, par action d'une flamme modérément chaude, non seulement les spectres fournis par les atomes, mais aussi les spectres donnés par les molécules et même de mettre en évidence dans un composé donné soumis à l'analyse spectrographique, des groupements caractéristiques : CO, NO², des liaisons doubles, etc. Enfin, on peut, dans certains cas, doser des masses d'éléments ou de composés difficilement accessibles à l'analyse ordinaire pondérale ou volumétrique, car la méthode spectrographique possède une grande sensibilité (dans certaines conditions on peut déceler jusqu'à un cent-milliardième de gramme de ClNa), bien que dans certains cas cette sensibilité soit beaucoup plus faible et ne gêne en rien la détermination des quantités d'éléments en proportions plus considérables dans les mélanges étudiés.

Nous rappelons ci-dessous les principes généraux de l'analyse spectroscopique et spectrographique ; nous montrerons ensuite quels sont les résultats fournis par l'application de cette méthode aux eaux minérales, en ce qui concerne l'analyse chimique qualitative.

Nous adopterons pour notre développement le plan suivant :

- 1° Analyse de lumière colorée ; spectroscopie et spectrographie ;
 - 2° Dispositifs destinés à rendre lumineux les mélanges à analyser ;
 - 3° Interprétation et utilisation des spectres d'émission ;
 - 4° Recherches personnelles de spectrographie appliquée à l'hydrologie.
-

II. — Analyse des lumières colorées : spectroscope et spectrographe

Certains appareils, appelés dispersifs : prismes, réseaux, etc. . . possèdent la propriété fondamentale, quand ils sont traversés par la lumière, de fournir un phénomène lumineux, visible à l'œil ou décelable par la plaque photographique ou tout autre dispositif approprié, phénomène qui permet d'apprécier la composition de cette lumière.

Parmi ces appareils, un des plus courants et dont le fonctionnement est le plus facile à exposer est représenté par le spectroscope ou spectrographe à prisme. Il est constitué essentiellement par les parties suivantes :

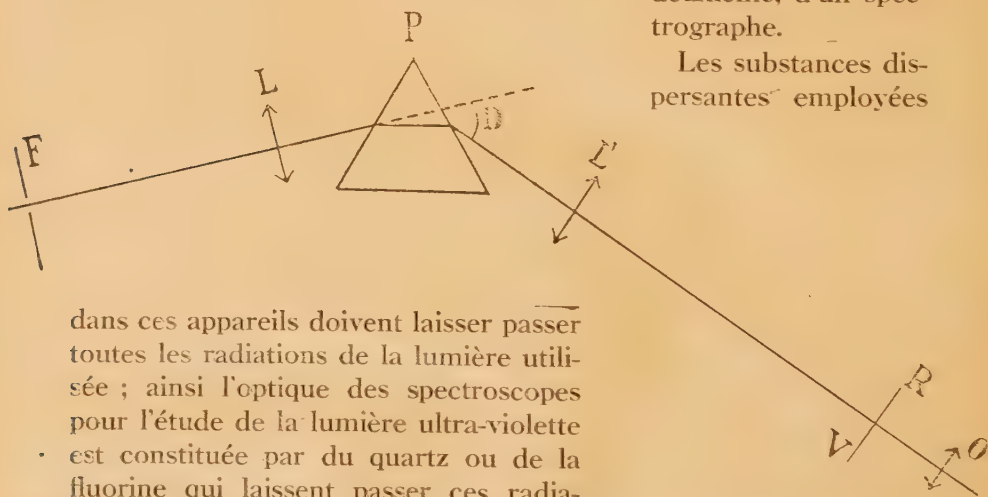
a) Un collimateur, formé d'une fente F placée au foyer d'un objectif achromatique L ;

b) Un prisme P placé au minimum de déviation pour les radiations moyennes ;

c) Un objectif achromatique L' formant dans son plan focal un spectre RV que l'on examine avec un oculaire O ou que l'on reçoit sur une plaque photographique.

Dans le premier cas, il s'agit d'un spectroscope et dans le deuxième, d'un spectrographe.

Les substances dispersantes employées



dans ces appareils doivent laisser passer toutes les radiations de la lumière utilisée ; ainsi l'optique des spectroscopes pour l'étude de la lumière ultra-violette est constituée par du quartz ou de la fluorine qui laissent passer ces radiations. Font exception les appareils à miroir auto-collimateur, mais ici il faut tenir compte aussi du pouvoir réflecteur du miroir.

Le dispositif décrit plus haut doit être complété si on veut repérer les raies obtenues, c'est-à-dire caractériser ces raies et par suite les éléments qui leur correspondent. Dans le cas de l'observation visuelle (spectroscope), on adjoint au collimateur et à la lunette d'observation des spectres une petite lunette qui projette, par réflexion sur le prisme, une échelle lumineuse graduée qui permet le repérage des raies. On éclaire l'appareil avec des lumières connues (lampe à vapeurs de mercure, par exemple), dont on connaît les raies composantes et on note la position de ces raies sur l'échelle lumineuse disposée convenablement, *par exemple, le numéro 100 de l'échelle* entre les deux raies jaunes du sodium si le spectroscope sépare juste ces deux raies. On peut tracer alors ce que l'on appelle la courbe d'étalonnage du spectroscope en portant en abscisses les divisions du micromètre et en ordonnées les longueurs d'onde correspondantes des radiations connues. La courbe ainsi obtenue permet de déterminer la longueur d'onde d'une radiation inconnue en fonction de la position de cette radiation sur le micromètre.

S'il s'agit d'un spectrographe, on munit la fente d'un écran spécial qui permet d'obtenir côte à côte sur la même plaque deux spectres : un relatif à la lumière à analyser et l'autre à une lumière dont on a mesuré toutes les raies, spectre d'arc au fer, par exemple. On peut même, au moyen de deux écrans différents, avoir le spectre de la lumière inconnue entre deux spectres de lumière connus, ce qui facilite la mesure des raies de la lumière inconnue.

Caractères généraux des spectres d'émission fournis par les spectroscopes à prismes

Quand les conditions de transparence sont réalisées, on obtient des spectres très lumineux permettant d'analyser même les lumières très faibles (étoile). Là, c'est la partie la plus réfrangible du spectre qui est la plus étalée : pour la même différence de longueur d'onde, les raies sont plus rapprochées dans le rouge que dans le violet (on se rappelle que, pour un spectre dit normal, pour une même différence de longueur d'onde entre deux raies, l'écart est le même dans toutes les régions du spectre). Il faut ajouter, et cela est vrai aussi pour les autres appareils dispersifs que, si au lieu d'être formé de raies discontinues, le spectre est constitué par une

plage de coloration variable (spectres continus), il ne peut être utilisé pour l'analyse qualitative de la lumière étudiée. On utilise souvent en chimie le petit spectroscopé à prisme dans lequel le collimateur et la lunette ont un axe commun et où le prisme dispersif est remplacé par un prisme composé, formé d'un prisme de flint entre deux prismes de crown, qui annule à peu près la déviation sans annuler la dispersion ; ces spectroscopes se nomment spectroscopes à vision directe et sont couramment employés pour l'examen des flammes colorées.

Dans nos expériences, nous avons employé un spectrographe à prisme spécial, autocollimateur que nous étudierons plus loin, c'est le spectrographe de Féry.

Spectroscopes et spectrographes à réseaux

Dans les spectroscopes et spectrographes à prismes on a utilisé le phénomène de la réfraction, phénomène qui varie avec la longueur d'onde et qu'on appelle « dispersion de la lumière ». Dans les réseaux on utilise le phénomène de diffraction.

Nous trouvons encore dans ces appareils, comme dans les spectroscopes à prisme, une fente et une lentille qui constituent le collimateur, le réseau placé dans une position qui correspond au minimum de déviation et une lunette d'observation. Les images colorées de la fente se font dans le plan focal de la lunette d'observation. On peut transformer le spectroscopé à réseau en spectrographe de même manière que le spectroscopé à prisme. Il y a des réseaux concaves auto-collimateurs qui peuvent être utilisés pour l'étude de l'ultra-violet extrême. Ces spectres sont plus étalés dans le rouge que dans le violet, c'est le contraire dans les spectroscopes à prisme. Dans nos études préliminaires des lumières fournies par les résidus d'évaporation des eaux minérales nous avons utilisé, pour la photographie des spectres, un petit spectrographe à réseau, en verre (copie d'un réseau de Rowland) fourni par la maison Calmels. La lentille du collimateur et l'objectif de la lunette sont ici des prismes dont les faces sont courbes, ce qui permet de réaliser une sorte d'appareil à vision directe. Le châssis photographique est constitué de manière à pouvoir prendre plusieurs spectres juxtaposés sur la même plaque.

Les appareils interférentiels n'étant pas utilisés dans l'étude des eaux minérales, nous n'indiquerons pas leur fonctionnement.

III. — Dispositifs destinés à rendre lumineux les mélanges à analyser

Pour produire des spectres à partir des solides, de liquides et de gaz on peut employer plusieurs moyens, très différents les uns des autres mais cependant très utilisés. Les plus employés sont : la flamme, l'arc et l'étincelle électrique.

I. — SPECTRES DE FLAMMES

Les flammes ordinaires, qui résultent de la combustion du carbone et de l'hydrogène donnent très peu de lumière et ainsi le spectre qu'elles fournissent ne gêne en rien le spectre que l'on veut étudier. La flamme utilisée dans ce cas est, en général, celle du bec Bunsen. On sait qu'elle est constituée par trois parties qui sont, en partant du bas :

a) Une zone réductrice, le cône bleu ;

b) Une zone plus lumineuse, verdâtre, entourant la précédente et qui semble être le siège de l'explosion du mélange gazeux.

c) Enfin une zone presque incolore, autour des deux autres. A la partie supérieure de cette zone se trouve la région oxydante de la flamme. C'est elle que l'on observe au spectroscopie. Sa température est de 1.500° environ.

On peut, pour l'analyse, introduire directement la substance dans la flamme, soit au bout d'un fil de platine, soit dans une coupelle constituée par la même substance, ceci si le corps à analyser est un solide, si c'est un liquide on se sert d'un pulvérisateur qui le conduit devant un chalumeau à pointe de quartz. On obtient ainsi une flamme intense et régulière.

Bossuet a employé le chalumeau oxy-acétylénique qui donne une plus haute température (3.000°) et il se sert comme support pour les corps à analyser d'un bâtonnet de pyrophosphate de magnésium. Quand il s'agit de caractériser des métaux il les met en solution, trempe le pyrophosphate dans cette solution et le porte dans la flamme ; si c'est une solution il y plonge directement le support de pyrophosphate.

Ce dispositif a l'avantage de ne nécessiter aucun réseau électrique, d'où son emploi pour les analyses d'eau au griffon des

sources quand celle-ci sont éloignées des lieux d'utilisation des courants électriques.

Lundegarth a employé la flamme air-acétylène qui brûle d'une manière constante pendant des heures. La solution est amenée dans la flamme par pulvérisation et le spectre obtenu contient plus de raies que celui fourni par le bec Bunsen.

Les spectres de flamme sont souvent utilisés car ils sont assez pauvres en raies, c'est-à-dire simples et d'interprétation assez facile ; de plus la méthode est fidèle, elle permet de produire des spectres facilement définis.

II. — SPECTRES D'ARC

L'arc électrique qui réalise une température supérieure à celle de la flamme permet de rendre lumineuse la vapeur des substances à analyser. Il y a ici une grande excitation fournie aux molécules qui sont décomposées en atomes, il y a émission d'un spectre de même nature que celui de la flamme, mais à raies plus nombreuses. S'il s'agit d'obtenir le spectre caractéristique d'un métal il suffit en général de faire éclater l'arc électrique entre 2 crayons de ce métal. Si on veut, au contraire, rendre lumineux un mélange de sels on prendra 2 électrodes en charbon aussi pur que possible, disposées verticalement. L'électrode inférieure, reliée au pôle positif, est forée d'un petit trou, servant de creuset, dans lequel on place la substance à analyser. Dans les deux cas (détermination des raies d'un métal qu'on possède à l'état isolé ou détermination des éléments d'un mélange de sels) on fait fonctionner d'abord l'arc à vide, ce qui fournit le spectre de la flamme de l'arc : pour l'arc au charbon on a les bandes de Swan, du carbone et les bandes du cyanogène quand on opère à l'air, et si les électrodes sont en métal on a les raies de ce métal qui constituent un spectre de référence. Dans nos analyses du résidu d'eaux minérales nous avons utilisé dans certains cas l'arc électrique avec électrodes de cuivre pur électrolytique.

III. — SPECTRES D'ETINCELLES

L'étincelle est une forme de décharge dans les gaz. Elle se caractérise par un faible débit d'électricité sous de grandes différences de potentiel. Elle se forme lorsqu'on rapproche suffisamment des conducteurs à des potentiels très différents. Elle est produite

soit à l'aide de machines électro-statiques soit à l'aide de bobines d'induction alimentées par le courant alternatif ou continu.

Étincelle condensée : Si on veut une étincelle plus lumineuse, plus nourrie, on met les électrodes en rapport avec les armatures d'un condensateur, d'où le nom d'étincelle condensée. Dans ce cas l'éclateur doit être réglable et la position de l'étincelle fixe. Le condensateur se décharge en produisant une succession périodique, rapide, de flux et de reflux d'électricité. Cette excitation provoque l'émission des raies des électrodes et aussi de l'air (azote, carbone, etc...) Ce spectre est réduit le plus possible par la self-induction. La grandeur de la self est importante, sa variation peut produire des variations dans les intensités relatives de certains couples de raies, d'où pour faire une analyse spectrale quantitative il faut maintenir constantes les conditions d'excitation soit en employant un générateur spécial, soit en illuminant l'étincelle avec une lampe à vapeur de mercure en quartz dont on concentre la lumière sur les électrodes à l'aide d'une lentille également en quartz. Les électrodes employées doivent répondre à certaines conditions :

a) Elles ne doivent être mobiles que suivant l'axe optique du collimateur du spectrographe.

b) Il ne faut pas que l'étincelle jaillisse toujours au même endroit, ce qui chaufferait trop les électrodes en certains points ; aussi ne faut-il pas que les électrodes soient trop pointues.

Étincelle non condensée : elle s'obtient en reliant directement les électrodes aux pôles d'un transformateur sans capacité ni self. Ce type d'étincelle donne des raies principales plus intenses, pour une même différence de potentiel la longueur maximum de l'étincelle est plus petite pour l'étincelle condensée que pour l'étincelle non condensée, mais les électrodes s'échauffent trop et les bandes sont trop intenses.

Étincelle de haute fréquence : elle a été employée surtout pour l'étude des substances organiques et inorganiques non conductrices et des précipités. Dans ce cas l'une des électrodes est formée par une lame d'aluminium recouverte d'une lame de verre supportant un morceau de papier filtre sur lequel repose la substance à analyser. L'autre électrode est un fil d'or ou de platine. Le corps est vaporisé dans l'étincelle.

Cette méthode des spectres d'étincelles a été très employée dans les analyses spectroscopiques.

COMPARAISON DES TROIS MÉTHODES : Si nous photographions le spectre du même corps dans la flamme, dans l'arc et dans l'étincelle, nous obtenons trois clichés différents : dans le 2^{me} et le 3^{me} nous verrons des raies qui seront absentes dans le premier.

Dans la flamme, on ne voit que quelques raies de l'atome Cu, dans l'arc les atomes sont très excités et donnent un plus grand nombre de raies, dues aux atomes de Cu ; dans l'étincelle, l'excitation étant plus forte, il y a ionisation et les raies qui apparaissent alors sont celles de l'ion Cu, si l'étincelle est de plus en plus puissante on verra les raies de $\text{Cu} + +$ puis de $\text{Cu} + + +$.

D'ailleurs, dans tous les cas, les spectres dépendent de l'excitation employée, aussi, pour faire l'analyse faut-il veiller à ce que les conditions d'excitation soient toujours les mêmes.

On emploie donc l'une ou l'autre de ces méthodes suivant le spectre que l'on veut obtenir puisque nous venons de voir qu'ils sont sensiblement différents.

IV. — Interprétation et utilisation des spectres d'émission

I. — ANALYSE QUALITATIVE

L'analyse spectrographique qualitative est basée sur le fait qu'une substance, excitée, émet toujours les mêmes radiations qui sont caractéristiques de ce corps, mais cela uniquement si les conditions d'excitation sont les mêmes chaque fois. De même, si l'on a un mélange de plusieurs substances et qu'on l'amène à la luminescence il donne le spectre de chaque composant à condition que le potentiel de chacun soit atteint. De plus, lorsque la concentration d'un élément diminue on observe au spectroscopie de moins en moins de raies et celles qui subsistent ont été appelées « raies ultimes » par de Grammont, elles sont vraiment caractéristiques des éléments auxquels elles correspondent.

Pour faire une analyse spectrographique il faut d'abord photographier l'électrode seule, ensuite la même électrode contenant la substance à étudier en utilisant le même temps de pose dans les deux cas, puis on compare les deux spectres. Dans ces spectres certaines raies sont facilement reconnues parce qu'elles forment des ensembles caractéristiques (triplet du magnésium, doublet du mercure), d'autres sont facilement reconnues parce qu'on repère facilement leur position dans le spectre et leur intensité. Enfin, dans le cas général, il faut déterminer la longueur d'onde des raies que l'on cherche à identifier par rapport aux raies connues du cuivre et du fer ; on se sert pour cela d'un comparateur de clichés et on calcule la longueur d'onde des raies inconnues en fonction des longueurs d'onde des raies connues au moyen d'une formule d'interpolation. On peut aussi faire une courbe en portant en abscisse les mesures au comparateur, en ordonnée les longueurs d'onde correspondantes des raies d'où l'on déduit les longueurs d'onde des raies inconnues en fonction de leurs mesures au comparateur ; mais cette méthode assez simple n'est malheureusement pas très précise.

On peut aussi subdiviser la région à étudier en parties de 50 Å environ. On choisit dans chaque domaine trois raies de longueurs d'onde connues et on interpole pour les raies inconnues.

II. — ANALYSE QUANTITATIVE

Le dosage spectrographique des éléments constituant un mélange est aujourd'hui une opération courante dans beaucoup d'industries métallurgiques. Mais l'analyse spectrographique quantitative n'est préférée à l'analyse chimique proprement dite que lorsque la proportion des éléments à doser est faible dans le mélange à analyser.

Il existe plusieurs méthodes d'analyse spectrographique quantitative mais pour fournir des résultats exacts toutes doivent satisfaire aux conditions suivantes :

1° Le dispositif de production de la lumière doit réaliser des conditions d'excitation constantes ;

2° Pour tous les éléments à analyser il faut que le quotient $\frac{\Delta I}{\Delta C}$ ait une valeur suffisamment grande. (I intensité de la lumière correspondant à une λ donnée ; C concentration de l'élément que cette raie caractérise).

3° Il faudra veiller à l'influence réciproque des éléments qu'on suppose exister dans la substance sur leur émission dans le mélange utilisé.

Voici les deux méthodes les plus souvent employées :

a) *Méthode des spectres de comparaison*, c'est une méthode due à de Grammont dans laquelle on compare l'intensité des raies d'un élément inconnu et l'intensité des mêmes raies obtenues avec des échantillons de composition connue. Cette méthode s'applique aussi bien aux spectres d'arc qu'aux spectres d'étincelle et de flamme.

b) *Méthode des couples de raies homologues* : on observe deux raies voisines et l'on considère pour quelle concentration les intensités de ces deux raies d'une paire sont égales. On obtient ainsi une table permettant une détermination de la concentration. Il ne reste plus alors qu'à examiner les spectres de concentrations inconnues et qu'à se reporter aux tables. Cette méthode est bonne quelle que soit la cause de l'excitation : étincelle, arc ou flamme. Malgré l'intérêt qu'il y aurait à doser spectrographiquement les éléments rares existant dans une eau minérale, les méthodes ci-dessus mentionnées ont été rarement employées pour réaliser une analyse spectrographique d'eau minérale.

V. — Recherches personnelles de spectrographie appliquée à l'hydrologie

Dans ces recherches nous avons eu pour but principal de réaliser un dispositif pratique pour l'analyse spectrographique qualitative des résidus d'évaporation des eaux minérales et, en même temps, de comparer, au point de vue de la commodité et des indications fournies, les différents modes d'excitation des éléments contenus dans le résidu d'évaporation.

Les éléments essentiels de notre dispositif nous ont été fournis par la maison Beaudoin, de Paris. Ce sont :

1° Un spectrographe à optique de quartz de Féry ;

2° Un générateur de courant de haute fréquence ;

3° Un éclateur permettant d'utiliser différents modèles d'électrodes. Dans nos études préliminaires d'analyse spectrale qualitative des résidus d'évaporation nous avons utilisé également un petit spectrographe à réseau fourni par la maison Calmels, mais c'est avec le grand spectrographe de Féry que nous avons obtenu nos clichés définitifs et nous décrirons ci-dessous l'ensemble expérimental comprenant ce dernier spectrographe.

1. — APPAREILS UTILISES

Le spectroscopie se compose essentiellement d'une fente réglable, disposée verticalement, et d'un prisme P à face courbes dont une face est transparente et la face correspondant au même angle du prisme est réfléchissante (argentée). Ce prisme est disposé de telle façon que, lorsque la fente est éclairée par une lumière monochromatique, il fournit de cette dernière une image réelle qui se trouve sur une surface cylindrique dont la section droite est une circonférence ayant pour diamètre le double du rayon de la face antérieure du prisme.

Le châssis porte-plaques est tangent à cette surface cylindrique, ce qui permet d'obtenir sur la plaque, légèrement courbe, un spectre de la source étudiée quand on éclaire la fente avec la lumière à analyser.

Tous ces dispositifs : fente réglable, prisme, châssis, sont montés sur un socle massif de fonte, pesant environ 50 kilos. Le prisme est porté par une plateforme spéciale permettant un réglage par-

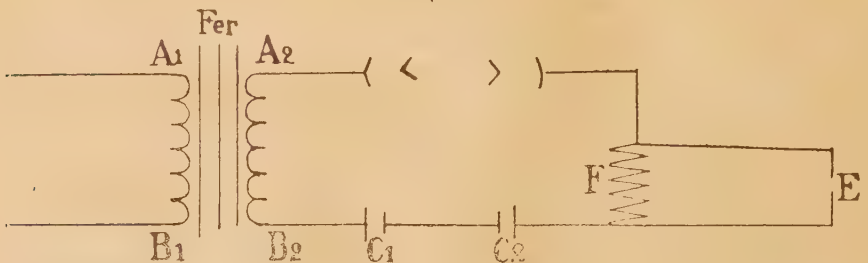
fait. Le porte-châssis est solidaire du support de la fente et c'est par le déplacement longitudinal de cette dernière que la mise au point est achevée.

La fente est formée de deux couteaux en nickel que l'on écarte ou rapproche à l'aide d'une vis portant un tambour divisé en $1/200^{\text{mo}}$ de millimètre. Elle peut, de plus, avoir un mouvement de rotation autour de l'axe du tube qui la supporte, afin d'être toujours parallèle à l'arête du prisme ; elle peut être bloquée en position après réglage. La mise au point s'effectue sur la partie visible du spectre. Le châssis peut être déplacé verticalement par l'intermédiaire d'un piston. Ce piston, commandé par un gros bouton mobile, porte un index qui se déplace devant une échelle numérotée de 1 à 6. On reconnaît donc la position de la plaque rendue ainsi mobile en hauteur et se déplaçant devant une fente fixe délimitant la hauteur du spectre. Cette fente a 4 millimètres de hauteur et on peut obtenir 6 spectres successifs. Un petit volet, placé à l'intérieur du châssis, peut être placé devant cette fente pour réduire sa hauteur à 2 millimètres et, dans ces conditions, on peut avoir onze spectres successifs.

L'éclairage de la fente est obtenu au moyen d'une petite lentille cylindro-sphérique donnant sur la fente une image linéaire de la source (arc ou étincelle). La lentille peut coulisser le long d'une glissière, ce qui permet de faire tomber exactement l'image de la source sur la fente.

Dans cet appareil auto-collimateur la lumière, ne subissant que deux réfractions et une réflexion est très peu absorbée, ce qui donne la possibilité d'employer des fentes très fines, presque toute la lumière issue de la fente tombant sur la plaque photographique.

Nous avons employé comme appareil producteur d'étincelles un générateur de courant de haute fréquence, construit par la maison Beaudoin, dont le schéma ci-après fait comprendre le fonctionnement :



Le courant du secteur (115 volts, 50 périodes) alimente le primaire du transformateur T_1 ; le secondaire de ce transformateur est relié à deux condensateurs C_1 et C_2 mis en série et reliés eux-mêmes à une bobine de self F (bobine plate sans fer), en rapport avec un éclateur E à barreaux de tungstène, réglable. L'éclateur fixe E' est placé en dérivation de la bobine plate.

Le régime normal de fonctionnement est caractérisé dans la première partie de l'appareil par la tension e_1 et l'intensité i_1 du courant primaire du transformateur (115 volts, 4 ampères) et par la tension e_2 du secondaire du transformateur avec fer (3.000 volts). La fréquence du courant oscillant dans le circuit A_2 ESC_2 C_1 B_2 est environ de 600.000 et la différence de potentiel produite aux bornes de l'éclateur E' par ce courant oscillant est suffisante pour produire une étincelle nourrie, courte et chaude.

Grâce à l'éclateur à barreaux de tungstène l'étincelle de cet éclateur se trouve scindée en deux parties et étalée sur plusieurs centimètres, ce qui permet d'éviter la formation d'un arc et d'obtenir un fonctionnement d'une régularité remarquable.

L'éclateur E' , également réglable, permet de disposer convenablement les tiges métalliques entre lesquelles se fait l'étincelle. Dans nos expériences les barreaux métalliques de cuivre électrolytiques étaient placés verticalement comme la fente du spectrographe, le barreau inférieur percé d'un trou portant le résidu d'évaporation de l'eau à analyser.

Le même éclateur nous a encore servi pour obtenir des spectres d'arc et cela en connectant les deux bornes de cet appareil aux deux bornes d'une distribution de courant continu à 110 volts. Un rhéostat à curseur, de 50 ohms, et un ampèremètre étaient intercalés entre l'éclateur et la prise de courant et parfois un voltmètre était placé aux bornes de l'arc électrique, ce qui permettait de préciser les conditions réelles de fonctionnement de l'arc pendant la prise du cliché.

Dans certains cas nous avons essayé d'obtenir l'excitation des éléments contenus dans le résidu par la méthode des flammes qui a donné d'excellents résultats à Bossuet pour la détermination des éléments alcalins dans les eaux naturelles.

Au point de vue photographique, voici quelques renseignements succincts sur la technique utilisée. Les plaques employées étaient des plaques micro-panchromatiques (sensibles aux radia-

tions visibles et aux radiations ultra-violettes jusqu'à 2.000 U. A.) ayant 240 millimètres de long sur 35 millimètres de large et d'épaisseur assez faible pour pouvoir épouser la courbure du châssis. Les poses employées étaient comprises entre trente secondes et quelques minutes.

Comme bain de développement on a utilisé celui correspondant à la formule ci-dessous.

Métoquinone	5 gr
Sulfite de soude anhydre	30 gr
Carbonate de soude	5 gr
Bromure de potassium à 10 p. 100 ..	10 cm ³
Eau distillée	1.000 cm ³

et pour le fixage le mélange suivant :

Hyposulfite de soude	250 gr
Bisulfite de soude liquide	50 cm ³
Eau distillée	1.000 cm ³

Pendant les chaleurs, pour éviter l'altération de la couche gélatineuse, prévenir les décollements et accélérer le séchage, nous remplaçons les 50 cm³ de bisulfite par 30 cm³ de la solution suivante :

Alun de chrome pulvérisé	120 gr
Sulfite de soude anhydre	30 gr
Eau distillée	500 cm ³

Nous laissons les plaques pendant 10 minutes dans le révélateur, nous les lavons à l'eau courante pendant 5 minutes, ensuite elles sont plongées dans la cuvette contenant le fixateur pendant 3 à 4 minutes et lavées à l'eau courante.

Les clichés, lavés et séchés, sont examinés avec un comparateur spécial constitué essentiellement par une vis horizontale, de construction très soignée, entraînant, quand on la fait tourner, un charriot portant un microscope muni de deux réticules dont un orientable. La rotation de la vis, et par suite le déplacement latéral du microscope, est mesurée sur un tambour qui fait tourner la vis, tambour gradué en 200 parties égales, chaque division correspondant à un déplacement latéral de l'axe optique du microscope égal à 5 microns, ce qui permet de repérer d'une façon précise les raies du spectre observé à travers le microscope.

Cet appareil permet de déduire les longueurs d'ondes inconnues des raies du spectre à étudier en fonction des longueurs d'onde connues d'un spectre de référence (fer, cuivre, etc...) photographié sur la même plaque. Cette détermination de la longueur d'onde d'une raie inconnue peut être réalisée avec une approximation de quelques dixièmes de U. A. (voir le calcul plus loin).

2. — MODE OPERATOIRE

On commence par évaporer au bain-marie environ un litre d'eau minérale, puis on porte ensuite le résidu à l'étuve à 110° pendant 4 heures. On obtient généralement un corps blanc, brillant, qui sera soumis à l'analyse spectrographique. A cet effet, avant de faire le spectre du résidu d'évaporation, on photographie l'étincelle éclatant entre 2 morceaux de fil de clavecin (fer pur, spectre de référence). On porte ensuite le résidu d'évaporation dans le godet de l'électrode inférieure de l'éclateur qui est en cuivre pur (électrolytique) comme l'électrode supérieure. On fait alors éclater l'étincelle et on peut ainsi photographier un spectre dans lequel figurent les raies de quelques-uns des éléments contenus dans le résidu d'évaporation et certaines raies du cuivre. Pour éliminer dans l'examen de ce spectre les raies appartenant au cuivre, on photographie, sur la même plaque, au-dessous du spectre du résidu d'évaporation, le spectre fourni par l'étincelle éclatant entre deux électrodes de cuivre (2^e spectre de référence). On photographie quelquefois au-dessous de ce dernier le spectre du fer une deuxième fois.

L'étude de la plaque obtenue est d'abord faite à la loupe et, grâce à la connaissance des principales raies des spectres d'étincelles du fer et du cuivre, il est possible d'identifier les raies fournies par le résidu d'évaporation. Lorsqu'il y a doute sur l'origine d'une raie, on mesure sa longueur d'onde par rapport à celles de deux raies voisines du fer en admettant que la relation qui relie cette longueur d'onde à la lecture de la division correspondante du comparateur est linéaire. Cette détermination est faite à l'aide du comparateur. Pratiquement, on fait coïncider successivement le réticule avec la raie à mesurer de longueur d'onde inconnue, puis avec deux raies du spectre du fer voisines de la raie à mesurer :

Soit λ_1 la longueur d'onde d'une raie du fer, x_1 la division correspondante de la vis ;

Soit λ_2 la longueur d'onde de la 2^{me} raie du fer et x_2 la division correspondante de la vis. ;

Soit λ la longueur d'onde inconnue et x la lecture correspondante.

On a :

$$\frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}$$

d'où l'on tire la longueur d'onde inconnue :

$$\lambda = \lambda_1 + \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} (\lambda_2 - \lambda_1)$$

Quand cette formule est applicable, il est possible de calculer une limite supérieure de l'erreur commise dans la détermination d'une longueur d'onde inconnue à partir des longueurs d'onde des deux raies connues qui l'encadrent.

Posons :

$$\begin{aligned} x_2 - x_1 &= d \\ x - x_1 &= l \\ \lambda &= \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{d} l \end{aligned} \quad (1)$$

λ_1 et λ_2 sont connues, l et d sont mesurées avec une erreur absolue de 5μ ($1/200^e$ de millimètre).

On exprime toutes les longueurs d'onde en U. A.

$$1 \text{ U. A.} = 10^{-10} \text{ mètre}$$

De (1) on tire :

$$\Delta \lambda = \lambda_2 - \lambda_1 \frac{d \Delta l - l \Delta d}{d^2}$$

$$\text{ou : } \Delta \lambda < (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{d \Delta l + l \Delta d}{d^2} \quad (2) \text{ et si } \Delta l = \Delta d$$

$$\Delta \lambda < (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{d + l}{d^2} \Delta d$$

Dans le spectrographe de Féry, le spectre ultra-violet s'étend sur 170 millimètres pour une région moyenne de 2.500 U. A. Deux raies qui présentent un écart de 2 millimètres entre elles ont comme différence de longueurs d'onde :

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \frac{2.000}{170} = 11,6 \text{ U. A.}$$

Je suppose que la raie inconnue dont la longueur d'onde est voisine de 2.500 U. A. est encadrée par λ_1 et λ_2 telles que $\lambda_2 - \lambda_1 = 12 \text{ U. A.}$ distantes de un millimètre. Soit, en outre, $l = 0,5 \text{ d.}$ $\Delta l = \Delta d = 5 \times 10^4$.

Il s'agit d'évaluer une limite supérieure de $\Delta \lambda$.

$$\Delta \lambda < \frac{12 \times [10^7 \times 5 \times 10^4 \times 5 \times 10^6 \times 5 \times 10^4]}{10^{14}}$$

$$\Delta \lambda < 12 \times 5 (10^4 + 5 \times 10^{10}) = 60 \times 1,5 \times 10^{11} = \frac{9 \times 10^{12}}{10^{14}} = 9 \times 10^3$$

$$\Delta \lambda < 10^{-1} \text{ A}$$

Reprenons l'expression précédente (2)

$$\Delta \lambda < \frac{(\lambda_2 - \lambda_1) (d + l) \Delta l}{d^2}$$

quand la position de la raie intermédiaire inconnue varie, c'est-à-dire quand l varie de 0 à d .

$$(\lambda_2 - \lambda_1) \frac{\Delta l}{d} < \Delta \lambda < \frac{2 \Delta l}{d} \times (\lambda_2 - \lambda_1)$$

Avant de faire nos mesures, nous avons dû étalonner le spectre d'étincelle du cuivre obtenu par nous. Sur une plaque portant le spectre étincelle du fer et celui du cuivre, nous avons reporté d'abord les longueurs d'onde des raies du spectre du fer indiquées sur la plaque-étalon. Ensuite, en nous aidant de l'atlas de spectres de Bardet (pour la région comprise entre 2.500 U. A. et 3.500 U. A.)

et d'un livre de constantes (pour les longueurs d'onde supérieures à 3.500 U. A.), nous avons repéré les principales raies du cuivre et noté leurs longueurs d'onde.

Ces recherches préliminaires étant achevées, nous avons pu passer à l'étude proprement dite des spectres fournis par les différents résidus d'évaporation des eaux auxquelles nous nous sommes intéressé.

3. — RESULTATS DE NOS MESURES

Avant d'entrer dans le détail des mesures spectrographiques et des résultats auxquels elles conduisent, nous devons rappeler que la production des raies par un élément déterminé dépend, ainsi que nous l'avons vu dans l'introduction théorique relative à la spectrographie, à la fois de la concentration de l'élément dans le mélange dans lequel il se trouve, de la nature de cet élément (les métalloïdes fournissent plus difficilement des raies que les métaux) et surtout du mode d'excitation.

N'ayant pu utiliser que le dispositif de haute fréquence décrit ci-dessus, un grand nombre d'éléments ont pu échapper à notre recherche spectrographique. Cependant, les résultats de l'analyse chimique ont montré que les éléments les plus importants sont décelés facilement par notre analyse spectrographique ; d'ailleurs, les clichés obtenus ayant été réalisés dans des conditions parfaitement déterminées (préparation du résidu d'évaporation, utilisation d'un appareil générateur et d'électrodes fonctionnant dans des conditions identiques, choix des plaques, temps de pose et de développement toujours les mêmes) constituent par la suite des documents durables et en quelque sorte impersonnels, concernant les propriétés de l'eau analysée, au moment où a été faite l'expérience.

Nous avons fourni ci-dessus, à propos de l'étude de chaque station l'analyse spectrographique du résidu d'évaporation à 100°, correspondant aux eaux examinées et nous avons interprété les résultats obtenus en mettant en évidence les avantages de la méthode spectrographique, en particulier dans le cas de la source Mélange, de Digne, dont le cliché ne différera pas de celui de la source Etuves, ce qui est une nouvelle preuve que ces deux sources appartiennent au même bassin hydrogéologique.

Nous avons ensuite appliqué notre dispositif spectrographique à l'étude d'un certain nombre d'échantillons d'eau embouteillée,

1° EAU DE MONTBRUN

Spectre d'émission du fer

Spectre d'émission de l'extrait de l'eau de la source des Roches

Spectre d'émission de l'extrait de l'eau de la source des Plâtrières

Spectre d'émission du cuivre



2° EAU DE MONTMIRAIL

Spectre d'émission du fer

Spectre d'émission de l'extrait de l'eau de Montmirail

Spectre d'émission du cuivre



3° EAU DE GIGONDAS

Spectre d'émission du fer

Spectre d'émission de l'extrait de l'eau de Gigondas

Spectre d'émission du cuivre

provenant des stations d'eaux sulfureuses de Montmirail, Montbrun et Gigondas.

Malgré les différences qui existent au point de vue hydro-géologique entre les trois stations de Montmirail, Montbrun et Gigondas, nous trouvons des spectres sensiblement identiques, ce qui montre la présence dans les bassins hydro-géologiques de ces trois sources, de ces constituants principaux : calcium, magnésium, sodium et qu'ils existent dans les eaux étudiées en proportions telles que leur efficacité spectroscopique dans le dispositif utilisé est notablement la même.

On peut faire remarquer que pour les spectres des eaux de Montmirail, Gigondas et Montbrun, il s'agit d'eaux appartenant à la même classe hydrognosique : eaux sulfatées calciques froides sulhydriquées ; d'ailleurs, la simple inspection des spectres de ces différentes eaux ne permet pas de mettre en évidence les différences de concentration des ions électro-positifs dont l'efficacité spectroscopique pour notre dispositif est faible.

En résumé, notre petite étude spectrographique, qui avait surtout pour but la mise au point d'un dispositif pratique pour l'étude des résidus d'évaporation des eaux minérales, nous a permis de caractériser par de nombreuses raies, exactement repérées, la présence des ions électro-positifs principaux et d'apporter pour le cas des eaux de Digne une confirmation spectrographique aux prévisions que la connaissance des propriétés hydro-géologiques des sources de cette station avait suggéré au Professeur Lepape.

RESUME ET CONCLUSIONS

Ainsi que nous l'avons indiqué dans l'introduction de notre travail, il était utile :

1° D'apporter une contribution à la connaissance de « l'état actuel » de quelques sources de la région du Sud-Est : Gréoux, Digné et Aix-en-Provence ;

2° De suivre l'évolution pendant quelques semaines des eaux de ces sources, embouteillées d'une façon spéciale et conservées au Laboratoire d'Hydrologie de la Faculté de Médecine ;

3° D'étudier l'utilisation d'un dispositif spectrographique moderne pour l'examen des résidus d'évaporation des eaux minérales.

En ce qui concerne la première partie de notre travail, nous nous sommes attachée à réaliser d'abord l'analyse rapide des eaux étudiées et à comparer, autant qu'il était possible de le faire à cause des modifications introduites dans les méthodes de dosage des eaux minérales, nos résultats avec ceux de nos prédécesseurs (Jaubert, de Beaujeu et Chaspoul). Nous avons pu ainsi arriver aux conclusions suivantes :

Pour ce qui se rapporte aux eaux de Gréoux, nous avons trouvé que la sulfuration totale, une des caractéristiques les plus importantes pour une eau sulfureuse, n'a pas sensiblement varié en 30 années, mais il n'en est pas de même de la teneur en chlore. Pour les eaux de Digne, nous avons étudié la source « Etuves » et la source dite « Mélange », cette dernière n'ayant une existence officielle que depuis les travaux entrepris sur les conseils du professeur Lepape, travaux qui ont consisté à réunir en une seule, la source Mélange, douze sources dont les propriétés étaient sensiblement les mêmes mais dont les débits individuels ne permettaient pas l'utilisation rationnelle. Pour la source « Etuves », en comparant notre analyse à celles de MM. Willm, Chaspoul et Lepape, nous avons trouvé que nos résultats (1941) concordent avec ceux de M. Lepape (1931), mais diffèrent un peu de ceux plus anciens de MM. Willm (1890) et Chaspoul (1908).

Enfin, comme nous l'avons déjà signalé à propos de l'analyse spectrographique, l'analyse chimique confirme l'hypothèse faite par le professeur Lepape et justifie les travaux de captage exécutés à l'effet de réunir douze des sources sulfureuses de Digne en une seule, de façon à doter la station de deux sources seulement, de propriétés presque identiques et de débits convenables.

Les eaux d'Aix (source Sextius), célèbres dans l'antiquité et avantageusement connues aujourd'hui, ont été analysées à différentes reprises. Notre étude avait pour but, non pas l'identification de ces eaux par une analyse chimique complète, ce qui a déjà été réalisé par les travaux de MM. Willm, Pécheux et plus récemment encore par M. Sigaud, mais, au contraire, de faire un repérage physico-chimique permettant de caractériser l'état réel de cette eau au griffon et de suivre ses modifications au cours de sa conservation en bouteilles. Comme premier résultat, nos mesures de conductivité électrique de l'eau au griffon et de ses dilutions par l'eau pure, réalisées sur place au moyen d'eau bi-distillée de conductivité $\gamma = 1,2 \times 10^{-6}$, nous conduisent à admettre que les sels constituant l'eau Sextius sont presque complètement ionisés. D'autre part cette eau, malgré son alcalinité de titration à l'hélianthine assez élevée (232,5 en l'exprimant en milligrammes de $\text{CO}^3 \text{Ca}$ par litre) a un pH de 7,2, peu différent de celui qui correspond à la neutralité, pH qui se maintient remarquablement constant au cours de l'évolution de l'eau conservée en bouteilles fermées. La conductivité électrique, qui correspond approximativement à la valeur en milligrammes du résidu fixe à 110° , est aussi invariable que le pH. On a donc deux données physico-chimiques qui démontrent qu'au point de vue électrique l'eau Sextius conserve ses propriétés quand on la conserve en bouteilles (bouteilles commerciales ou flacons spéciaux), ce qui est d'ailleurs confirmé par les mesures concernant l'état chimique global de cette eau : degré hydrotimétrique total et permanent, alcalinité totale et permanente, chlorures, etc. . . La comparaison de nos résultats (1941) avec ceux de MM. Willm (1873), Pécheux (1907) et Sigaud (1925) montre que, s'il s'est produit de faibles changements dans l'eau Sextius au cours des temps, cela a dû avoir lieu entre 1873 (analyse de Willm) et 1907 (Pécheux) mais que, depuis plus de 35 ans, cette eau conserve remarquablement ses propriétés, les variations saisonnières elles-mêmes étant très modérées.

Enfin, l'analyse spectrographique confirme les résultats des analyses chimiques complètes de nos prédécesseurs.

En résumé, au moment où l'organisation rationnelle des industries thermales peut donner un nouvel essor à nos belles stations du Sud-Est, nous sommes heureux de pouvoir affirmer que leurs eaux n'ont rien perdu de leurs caractères physico-chimiques et qu'on est en droit de supposer qu'elles conservent aussi leurs propriétés thérapeutiques.

Nos essais de spectroscopie hydrologique ont été limités d'une part par l'impossibilité de compléter notre beau dispositif spectrographique en ce qui concerne l'excitation des spectres fournis par les résidus d'eau minérale et d'autre part par la difficulté de contrôler visuellement le bon fonctionnement de l'appareil : les circonstances n'ayant pas permis depuis 1939 l'achat du matériel indispensable.

Malgré cela, nous avons essayé, pour faire varier les conditions d'excitation un chalumeau oxy-acétylénique de bijoutier avec des bâtons de pyrophosphate de magnésium pur, imprégnés d'eau minérale de manière à obtenir un spectre de flamme renfermant les principaux éléments à caractériser ; nous avons dû renoncer à ce dispositif à cause de l'instabilité de son fonctionnement.

Nous avons utilisé ensuite l'arc électrique avec électrodes en cuivre pur (électrolytique) dont l'inférieure portait un petit creuset renfermant le résidu d'eau minérale à analyser. Ce dispositif nous a donné satisfaction mais nous avons été amenée à lui substituer une excitation du résidu par étincelle de haute fréquence, fournie par un appareil dont le fonctionnement était plus régulier que celui de l'arc alimenté par du courant continu et le dégagement de chaleur aux électrodes beaucoup moins important. Nous sommes parvenue à avoir des spectres à raies très nettes, faciles à repérer au moyen de notre comparateur spécial. Nous sommes persuadée que si nous avions pu avoir un dispositif d'excitation plus puissant, étincelle oscillante condensée par exemple, nous aurions pu déceler la présence de plus nombreux éléments. Malgré cela nos clichés, ainsi que nous l'avons déjà signalé, constituent des documents fixant à un certain point de vue l'état physico-chimique des eaux à analyser à un moment de leur existence (à la date de l'analyse).

En comparant nos spectres à ceux obtenus dans les meilleures conditions possibles par le constructeur de l'appareil,

nous avons constaté que notre dispositif est maintenant parfaitement au point et pourra fournir tous les renseignements désirables dans de futures analyses où l'excitation seule des spectres sera modifiée. Ce résultat était un des buts de notre étude spectrographique. De plus, tels qu'ils ont été obtenus, nos spectres constituent ainsi que nous l'avons mentionné, un document supplémentaire sur l'état des eaux minérales analysées au moment du prélèvement (juin-juillet-octobre 1941). Enfin, dans le cas des eaux de Digne, nos recherches spectrographiques ont permis de confirmer l'étude hydro-géologique relative aux sources de faible débit, dont on a fait la source « Mélange »

BIBLIOGRAPHIE

1° Ouvrages généraux

1. *Annuaire Médical des stations hydrominérales et climatiques de France.*
2. ANDREI (TH.). — Contribution à l'étude des eaux sulfureuses. *Thèse Pharmacie, Marseille, 1940.*
3. BARBE (TH.). — Contribution à l'étude de quelques sources sulfureuses de Provence. *Thèse Pharmacie, Marseille, 1939.*
4. DELFAU (G.). — Hygiène et Thérapeutique thermales. Paris, 1896.
5. DURAND-FARDEL (M.). — Traité thérapeutique des eaux minérales de France et de l'étranger et leur emploi dans les maladies chroniques. Paris, 1862.
6. JAMES (CONSTANTIN). — Guide pratique du Médecin et du Malade aux eaux minérales. Paris, 1855.
7. LANDOUZY, GAUTIER (ARMAND), MOUREU, DE LAUNAY, HERTZ, LAMARQUE, LALESQUE, CARNOT (P.). — Crénothérapie, Climatothérapie, Thalassothérapie. Paris, 1910.
8. PASTOUR. — Etude sur les eaux minérales de Provence. *Thèse Médecine, Marseille, 1913.*
9. PETIT (J.). — Contribution à l'étude des variations des propriétés physico-chimiques des eaux sulfureuses. *Thèse Pharmacie, Marseille, 1938.*
10. TOUPLAIN. — Analyse générale des eaux.

2° Ouvrages se rapportant aux stations étudiées

11. ARNOUX. — Essai historique sur les eaux thermales de Digne. Paris, 1886.
12. CHASPOUL. — Les eaux de Digne. *Thèse Pharmacie*, Montpellier, 1908.
13. LEPAPE (A.). — Radioactivité et sulfuration des eaux de Digne. Paris, 1931.
14. DOUX (Docteur). — Eaux minérales sulfureuses thermales de Gréoux. Nîmes, 1847.
15. FAUX (Docteur). — Gréoux-les-Bains. *Annales de la Société d'Hydrologie de Paris*. Séance du 15 mars 1937.
16. GRANGE (J.-J. F.) (Docteur). — Notice sur les eaux minérales de Gréoux.
17. GOUDARD (Z. J. ET S.). — La cure thermique à Gréoux-les-Bains, station du rhumatisme. *Marseille Médical*, 74^{me} année, n° 31-32, 15 novembre 1937.
18. GOUDARD (S.). — La cure thermique à Gréoux-les-Bains. *Thèse Médecine*, Marseille, 1938.
19. RIMATTEI (F.) (Professeur). — Deux stations d'eaux sulfurées calciques de Provence : Gréoux-les-Bains et Camoins-les-Bains. *Paris Médical*, 1939.
20. *Bulletin de la Société de Médecine d'Aix-en-Provence*, 1935.
21. DARGELOS (J.) (Docteur). — Eaux thermales d'Aix-en-Provence.
22. ROBERT (L. J. M.). — Essai historique et médical sur les eaux thermales d'Aix connues sous le nom d'eaux de Sextius. Aix, 1812.
23. ROLLAND (M. J.) (Docteur). — Crénothérapie des affections veineuses périphériques. Paris, 1938.

24. SIGAUD (J.). — Contribution à l'étude des eaux d'Aix-en-Provence. *Thèse Pharmacie*, Montpellier, 1925.

3° Ouvrages de spectrographie

25. BARDET (J.). — Recherches analytiques et spectrographiques sur les eaux minérales françaises. *Thèse de Sciences*, Paris, 1914.
26. BARDET (J.). — Atlas de spectres d'arc. Paris, 1926.
27. BUREAU (J.). — Les méthodes actuelles de l'analyse spectros-copique. Paris, 1938.
28. CHATELET. — Spectres d'absorption visibles et ultra-violets des solutions. Paris, 1933.
29. CHOWLSON (O. D.). — Traité de Physique. Paris, 1906.
30. FABRE (PH.). — Emission ds raies spectrales et ses applica-tions analytiques à l'hydrologie. *Biologie Médicale*, avril 1932, Vol. XXII, 30^{me} année, n° 4.
31. HAGENBACH et KONEN. — Atlas des spectres d'émission des éléments. Paris, 1905.
32. LECOCQ DE BOISBAUDRAN. — Spectres lumineux. Paris, 1874.
33. SWINGS (P.). — La spectroscopie appliquée. Paris, 1935.
34. URBAIN. — Introduction à l'étude de la spectrochimie. Paris.
-

Table des Matières

INTRODUCTION	11
--------------------	----

PREMIERE PARTIE

PROPRIÉTÉS DES EAUX DE DIGNE, GRÉOUX ET AIX-EN-PROVENCE	13
I. — Techniques utilisées	13
II. — Gréoux	15
III. — Digne	25
IV. — Aix-en-Provence	34

DEUXIEME PARTIE

ANALYSE QUALITATIVE SPECTROSCOPIQUE ET SPECTROGRAPHIQUE DES EAUX MINÉRALES	43
I. — Etude des spectres d'émission du résidu d'évaporation des eaux minérales	43
II. — Analyse des lumières colorées	46
III. — Dispositifs destinés à rendre lumineux les mélanges à analyser	49
IV. — Interprétation et utilisation des spectres d'émission	53
<i>Analyse qualitative</i>	53
<i>Analyse quantitative</i>	54
V. — Recherches personnelles de spectrographie appliquée à l'hydrologie	55
<i>Appareils utilisés</i>	55
<i>Mode opératoire</i>	59
<i>Résultats de nos mesures</i>	62
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	65
BIBLIOGRAPHIE	69
